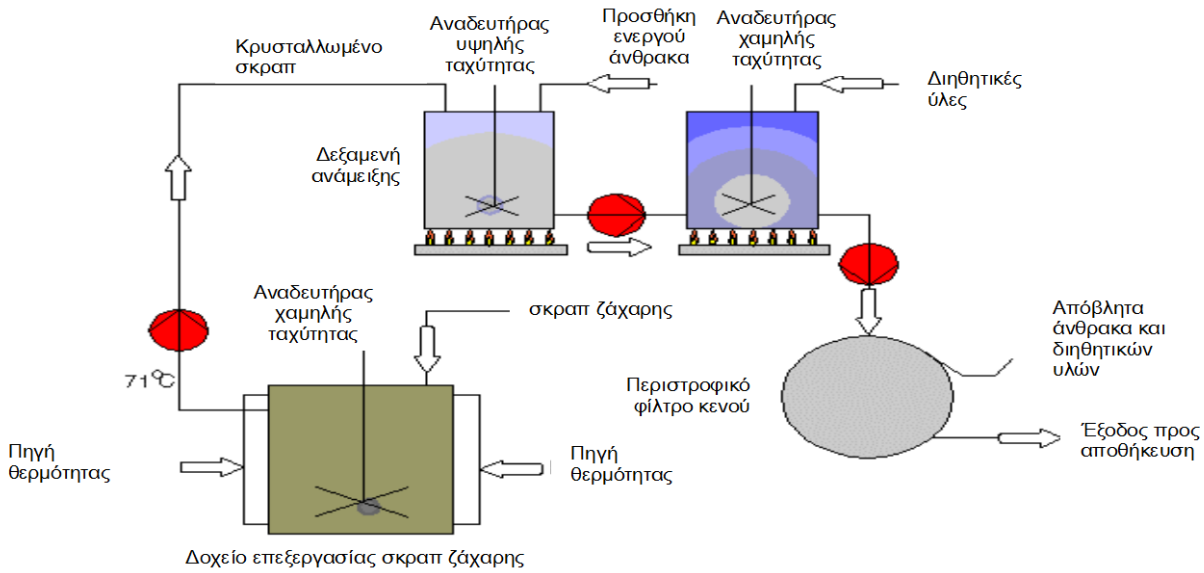
ODYSSEAS N. KOPSIDAS

Economist – Civil Engineer MSc, PhD Candidate

Execution of Measurements for Determining the Parameters Affecting the Thermochemical Treatment of Biomass and the Adsorption/Desoprtion of Dyes.



PIRAEUS 2016

Οδυσσέας Κοψιδάς

Copyright 2015

ISBN : 978 – 618 – 82044 – 3 - 0

Απαγορεύεται η ανατύπωση ολική ή μερική χωρίς την έγγραφη άδεια του συγγραφέα

Part I: Autohydrolyzed biomass and adsorbent aging

Program THALIS: INOVBIOMASS: "Development of new material from waste biomass for hydrocarbons adsorption in aquatic environments"

Workpackage WP 5. Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the behavior of the novel adsorbent in aquatic solutions and colloidal suspensions of hydrocarbons, salts and dyes

Activity 5.1 Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of hydrocarbons, also including kinetic models for material degradation due to ageing/deterioration (to account for degradation at storage/transfer)

Interim Technical Report

Title: Execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of dyes. Part I: Autohydrolyzed biomass and adsorbent aging

By Odysseas N. Kopsidas

Piraeus, December 2013

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund - ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALIS - UNIVERSITY OF PIRAEUS - DEVELOPMENT OF NEW MATERIAL FROM WASTE BIOMASS FOR HYDROCARBONS ADSORPTION IN AQUATIC ENVIRONMENTS.

Table of Contents

Table of Contents

1.Introduction

2. Materials and Methods

2.1. Materials

2.1.1 Adsorbents

2.1.2. Adsorbates

2.2 Pretreatment

2.3. Continuous fixed-bed column studies

2.3.1. Adsorption studies

2.3.2. Desorption studies

3. Results and Discussion

3.1. Continuous fixed-bed-column adsorption model

3.2. Continuous fixed-bed-column desorption model

3.3. Fixed-bed column results for MB adsorption on lignocellulosic biomass

3.3.1. Fixed-bed column results for spruce.

3.3.1. Effect of initial concentration

3.3.2. Effect of flow rate

3.3.3. Effect of bed height

4. Desorption results

5. References

1. Introduction

Autohydrolysis or selfhydrolysis or hydrothermal treatment of lignocellulosic materials like sawdust and straw is already used in bioethanol industry for water soluble fermentable sugars production [1] and [2]. The main idea in this report is the use of the autohydrolysis and other thermochemical treatments' solid residue as an adsorbent. In fact, the adsorbent is the solid by-product in the fermentable sugars production by autohydrolysis. Moreover, sawdust and straw is a by-product of the wood and agricultural industry and pure water is used as autohydrolysis reagent can be recycled after the fermentation and the water/bioethanol distillation processes. Consequently, the present work might also be considered within an Industrial Ecology framework.

Autohydrolysis of lignocellulosic materials can be used as a first step while enzymatic or acid hydrolysis is usually used as second step in the bioethanol industry. Autohydrolysis might significantly increase the enzymatic hydrolysis efficiency [1]. Many industrial byproducts (e.g. sawdust, and wood-chips) and agricultural residues, e.g. corncobs, almond shells, olive stones, rice husks, wheat straw, and barley straw, can be used as feedstock for the production of xylo-oligosaccharides by autohydrolysis [2].

According to many review papers [3], [4], [5], [6], [7] and [8] low-cost adsorbents offer a lot of promising benefits for commercial purposes in the future. They could be used in place of commercial activated carbon for the removal of dyes in aqueous solutions.

Many industries, such as paper, plastics, food, printing, leather, cosmetics and textile, use dyes in order to color their products [1]. In textile industries about 10–15% of the dye gets lost in the effluent during the dyeing process which are harmful products and may cause cancer epidemics [2- 3]. Dyes usually have a synthetic origin and complex aromatic molecular structures which make them more stable and more difficult to biodegrade [1- 4]. The industrial runoffs are usually discarded into rivers and lakes, altering the biological stability of surrounding ecosystems [5]. Therefore, removal of dyestuffs from wastewater has received considerable attention over the past decades.

In wastewater treatment, various methods applied to remove dyes include photocatalytic degradation [6], membrane separation [7], chemical oxidations [8] and electrochemical process. Among the above mentioned techniques of dye removal, the process of adsorption gives the best results as it can be used to remove different types of coloring materials [10].

Adsorption onto activated carbon is the most widespread technology for the removal of pollutants from water and wastewaters. The disadvantage of activated carbon is its high cost [11]. Hence, it is of pivotal importance thence of low-cost substitute

absorbents to replace activated carbons. Various types of untreated biomass have been reported to have a use in dye removal: sawdust [9] and [11], wheat straw [12], cedar sawdust [13], rubberwood sawdust [14], kudzu [15], banana and orange peels [16] and palm kernel fiber [17, 11], peanut husk [4], palm kernel fibre [11], *Turbinaria turbinate* alga [12], graphene [13], defatted jojoba [14] and sugar beet pulp [15].

Further, numerous pretreated lignocellulosic materials are used to remove dyes in water and wastewater. Pyrolyzed date pits [16], date stones [17] and *Turbinaria turbinate* alga [12] have proved to be effective adsorbents. Acid and alkali pretreated lignocellulosic materials (wheat straw, corncobs, barley husks, wood sawdust) were successfully used as adsorbents for a variety of dyes [18], [19] and [20]. Prehydrolysed (with dilute sulphuric acid aquatic solution at 100 °C) wheat straw [12] and beech sawdust [21] and chloride salts treated (at 100 °C) beech sawdust [9] and [11] has been proven to be effective for basic dyes adsorption in batch and fixed-bed systems.

In this study continuous fixed-bed-column systems were investigated. The adsorbents which we use are: spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis, wheat straw untreated, barley straw untreated, lentil straw untreated, chickpeas straw untreated, algae untreated. The column systems were filed with biomass at various initial dye concentrations, flow rates and bed-depths. The column kinetics of Methylene Blue (MB) adsorption on spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis, wheat straw untreated, barley straw untreated, lentil straw untreated, chickpeas untreated, algal untreated biomass was simulated herein, using biomass as control, in order to facilitate its potential use as a low cost adsorbent for wastewater dye removal. Economies arise when the facility that can use such adsorption materials is near a source of a lignocellulosic waste as agricultural residues, thus saving transportation cost and contributing to Industrial Ecology at local level.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

2.1.1 Adsorbents

The Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) sawdust used was obtained from a local furniture manufacturing company, as a suitable source for full-scale/industrial applications. The moisture content of the material when received was 8.7% (w/w); after screening, the fraction with particle sizes between 0.2 and 1 mm was isolated. The composition of the raw material was as follows (expressed in % w/w on a dry weight basis): 40.1% cellulose measured as glucan (with 52.5% XRD degree of crystallinity); 28.5% hemicelluloses (16.0% measured as manan, 8.9% measured as xylan and the rest 3.6% measured as arabinan); 27.7% Klason acid-insoluble lignin, 0.2% ash, and 3.5% extractives and other acid soluble components (e.g. acid soluble lignin).

The Spruce (*Picea Abies*) sawdust used was obtained from a local furniture manufacturing company, as a suitable source for full-scale/industrial applications. The moisture content of the material when received was 9% (w/w); after screening, the fraction with particle sizes between 0.2 and 0.9 mm was isolated.

Wheat straw (*Triticum aestivum*) obtained from Thessaly in Central Greece had a moisture content of 8.75% w/w. It was chopped with hedge shears in small pieces and the fraction with sizes 1–2 cm (representing more than 95% of the raw total wheat straw) was collected by sieving. This fraction was chosen because it is more suitable for scale up of the process.

Table 1: Synthesis of wheat straw.

Component	Original wheat straw
Fine grinded wheat straw	
Cellulose	36.2
Hemicelluloses	31.6
Acid-insoluble lignin	27.2
Ash	1.0
Extractives and others	4.0
BET surface area (m^2 g^{-1})	3.1

Barley straw (*Hordeum vulgare*) used was obtained from Thessaly (Central Greece), as a suitable source for full-scale/industrial applications. Barley straw contains 27% w/w hemicelluloses, 33% w/w cellulose, lignin 28% w/w and 12% w/w ash. The moisture of the material measured was 8.5% w/w. After grinding in a hummer mill and screening, the fraction with particle sizes between 1 and 2 cm was isolated as 'coarse grinded barley straw'. The material was saturated for 24 hours prior to adsorption experiments. The moisture of the barley straw was 8.5% w/w. After grinding by a hummer mill and screening, the fraction with particle sizes between 1.5 and 2.5 cm was isolated as 'coarse grinded barley straw'. It was saturated for 24 hours before the experimental procedure.

The Lentil straw (*Lens culinaris)* is an edible pulse. It is a bushy annual plant of the legume family, grown for its lens-shaped seeds. It is about 40 centimeters (16 in) tall and the seeds grow in pods, usually with two seeds in each. Lentils have been part of the human diet since the aceramic (before pottery) Neolithic times, being one of the first crops domesticated in the Near East. Archeological evidence shows they were eaten 9,500 to 13,000 years ago. Lentil colors range from yellow to red-orange to

green, brown and black. Lentils also vary in size and are sold in many forms, with or without the skins, whole or split.

The chickpeas straw is from a plant which grows to between 20–50 cm (8–20 inches) high and has small feathery leaves on either side of the stem. Chickpeas are a type of pulse, with one seedpod containing two or three peas. It has white flowers with blue, violet or pink veins. Chickpeas need a subtropical or tropical climate with more than 400 millimetres (16 in) of annual rain (citation needed). They can be grown in a temperate climate but yields will be much lower.

Algae (*Microcystis*, *Cyclotella*, *Cryptomonas* and *Scenedesmus*) Algae are a very large and diverse group of simple, typically autotrophic organisms, ranging from unicellular to multicellular forms, such as the giant kelp (large brown alga), that may grow up to 50 meters in length. Most are photosynthetic and "simple" because they lack many of the distinct cell organelles and cell types found in land plants. The largest and most complex marine forms are called seaweeds.

Wood chips are a medium-sized solid material made by cutting, or chipping, larger pieces of wood. Woodchips may be used as a biomass solid fuel and are raw material for producing wood pulp. They may also be used as an organic mulch in gardening, landscaping, restoration ecology and mushroom cultivation. According to the different chemical and mechanical properties of the masses, the wood logs are mostly peeled, and the bark chips and the woodchips processed in different processes. Wood chips used for chemical pulp must be relatively uniform in size and free of bark. The optimum size varies with the wood species. It is important to avoid damage to the wood fibres as this is important for the pulp properties. For roundwood it is most common to use disk chippers. A typical size of the disk is 2.0 - 3.5 m in diameter, 10 – 25 cm in thickness and weight is up to 30 tons. The disk is fitted with 4 to 16 knives and driven with motors of ½ - 2 MW. Drum chippers are normally used for wood residuals from saw mills or other wood industry.

2.1.2. Adsorbates

Methylene Blue (CI 52015) is a heterocyclic aromatic chemical compound with the molecular formula C16H18N3SCl. It has many uses in a range of different fields, such as biology and chemistry. At room temperature it appears as a solid, odorless, dark green powder, that yields a blue solution when dissolved in water. The hydrated form has 3 molecules of water per molecule of methylene blue. Methylene blue should not be confused with methyl blue, another histology stain, new methylene blue, nor with the methyl violets often used as pH indicators. As an experimental pharmaceutical drug, the International Nonproprietary Name (INN) of methylene blue is methylthioninium chloride. Methylene blue was first prepared in 1876 by German chemist Heinrich Caro (1834-1910). The formation of methylene blue after the reaction of hydrogen sulfide with dimethyl-p-phenylenediamine and iron(III) at pH 0.4 – 0.7 is used to determine by photometric measurements sulfide concentration

in the range 0.020 to 1.50 mg/L (20 ppb to 1.5 ppm). The test is very sensitive and the blue coloration developing upon contact of the reagents with dissolved H2S is stable for 60 min. Ready-to-use kits such as the Spectroquant sulfide test [8] facilitate routine analyses. The methylene blue sulfide test is a convenient method often used in soil microbiology to quickly detect in water the metabolic activity of sulfate reducing bacteria (SRB). It should be observed that in this test, methylene blue is a product of reaction and not a reagent.

The addition of a strong reducing agent, such as ascorbic acid, to a sulfide-containing solution is sometimes used to prevent sulfide oxidation from atmospheric oxygen. Although it is certainly a sound precaution for the determination of sulfide with an ion selective electrode, it might however hamper the development of the blue color if the freshly formed methylene blue is also reduced, as described here above in the paragraph on redox indicator.

2.2 Pretreatment

The autohydrolysis process was performed in a 3.75-L batch reactor PARR 4843. The isothermal autohydrolysis time was tai = 0, 10, 20, 30, 40 and 50 min (not including the non-isothermal preheating and the cooling time-periods); the reaction was catalyzed by the organic acids produced by the pine sawdust itself during autohydrolysis at a liquid-to-solid ratio of 10:1; the liquid phase volume (water) was 2000 mL and the solid material dose (pine sawdust) was 200 g; stirring speed 150 rpm. The reaction ending temperature values were T = 160 °C, 200 °C and 240 °C, reached after t = 42, 62 and 80 min preheating time values, respectively. The autohydrolysis product was filtered using a Buchner filter with Munktell paper sheet (grade 34/N) to separate the liquid phase and from the solid phase. The solid residue was washed with water until neutral pH (the initial filtrate pH was 2.90–4.76 depending on the autohydrolysis severity). The solid residue was dried at 110 °C for 10 days at room temperature to reach the humidity of the untreated material. Then it was used as adsorbent.

2.3. Continuous fixed-bed column studies

2.3.1. Adsorption studies

Continue-flow experiments were carried out on Stainless steel columns with dimensions 15 X 2.5 and 25 X 2.5cm. The bed height was x = 15 cm and 25 cm, respectively. The adsorbent weight was m = 32 g and 54 g, respectively. The pH was 8.0. The flow rates were fixed at approximately 20 and 40 mL min^{-1} using a preparative HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. The initial concentrations of MB were 160, 80 and 40 mg L^{-1}. To determine the concentration of MB in the effluent, samples of outflow were peaked at 100 mL intervals.

2.3.2. Desorption studies

At the end of each one of the above mentioned sorption experiments, desorption tests were performed using distilled water as influent. The flow rate was fixed at about 20 mL min^{-1}. To determine the concentration of MB in the effluent, samples of outflow were collected at 100 mL intervals.

3. Results and Discussion

3.1. Continuous fixed-bed-column adsorption model

A widely used continuous fixed-bed-column model was established by Bohart and Adams [28], who assumed that the rate of adsorption is controlled by the surface binding (through chemical reaction or physical interaction) between adsorbate and unused capacity of the solid, i.e., adsorption rate = $K{\cdot}C{\cdot}C_u$, where K is the adsorption rate coefficient, C is the adsorbate concentration at the solid phase at distance x, and C_u is the unused surface adsorptive capacity at time t, expressed as mass per volume of bed. The material balance for adsorbate is given by the partial differential equation

$$\frac{\partial C_u}{\partial t} = -K \cdot C \cdot C_u \tag{1}$$

while the corresponding partial differential equation for the C_u decrease is

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K}{u} \cdot C \cdot C_u \tag{2}$$

where u is the superficial liquid velocity. These equations are obtained neglecting diffusion and accumulation terms, assumptions that are valid in chemical engineering practice, provided that strict scale up specifications are kept in the design stage and successful operation conditions are kept in the industrial operation stage.

The differential equations can be integrated over the total length x of the bed to give:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = \ln[\exp\left(\frac{K.N.x}{u}\right) - 1] - K \cdot C_i \cdot t \tag{3}$$

where N (mg L^{-1}); is the initial or total adsorption capacity coefficient, also quoted as $C_{u,0}$ [28]; C=effluent concentration (mg L^{-1}); C_i=influent concentration (mg L^{-1}); K=adsorption rate coefficient ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$); x=bed depth (cm); u=linear velocity (cm·min^{-1}); and t=time (min). Since $\exp(K.N.x/u)$ is usually much greater than unity, this equation can be simplified to:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C}-1\right)=\frac{K\cdot N\cdot x}{u}-K\cdot C_i\cdot t \qquad (4)$$

which is commonly used by researchers, because of its convenience in estimating the values of parameters K and N through linear regression either of $\ln[(C_0 / C_i)-1]$ vs t or t vs x when the following rearrangement is adopted:

$$t=\frac{N\cdot x}{C_i\cdot u}-\frac{1}{K\cdot C_i}\cdot\left(\ln\frac{C_i}{C}-1\right) \qquad (5)$$

In this rearrangement, t is the time to breakthrough, i.e., the time period required for concentration to reach a predetermined value. For using the last expression as a linear regression model, wastewater is passed through beds of varying depths, keeping constant C_i and u, preferably at values similar to those expected to prevail under real conditions at full scale. Alternatively, it can be performed by the aid of at least three columns arranged in series. In such a case, sampling takes place at the bottom of each column and measured for adsorbate concentration, making more frequent measurements when approaching the breakthrough concentration C. Finally, the time at which the effluent reaches this concentration is used as the dependent variable while x plans the role of the independent one. Evidently, the use of such a regression model implies the additional error of measuring the independent variable with less precision in comparison with the dependent. The common error in both models comes from the estimation of concentration from measuring adsorbance although the reference relation/curve has been structured/drawn in the inverse mode, i.e., for predetermined concentrations the corresponding adsorbances have been measured.

In the present work, the model of eq. (5) has been used for parameter values estimation through linear regression to obtain numerical results comparable with corresponding data found for other fixed bed adsorption studies in literature. The non-linear form of this model is:

$$C = \frac{C_i}{1 + Ae^{-rt}} \tag{6}$$

where $A = e^{K \cdot N \cdot x / u}$; $r = K \cdot C_i$.

On the other hand, Clark [29] has advanced the Bohart and Adams model [28] by incorporating the parameter *n* of the Freundlich adsorption isotherm:

$$C = \left[\frac{C_i^{\,n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \tag{7}$$

where *n*=inverse of the slope of the Freundlich isotherm [22]. Finally, the Bohart and Adams model [28] can be reduced for *n*=2 from Clark model [29].

3.2. Continuous fixed-bed-column desorption model

The kinetic equation used for desorption is the following:

$$C = C'_0 \, e^{-k' \cdot t'} \tag{8}$$

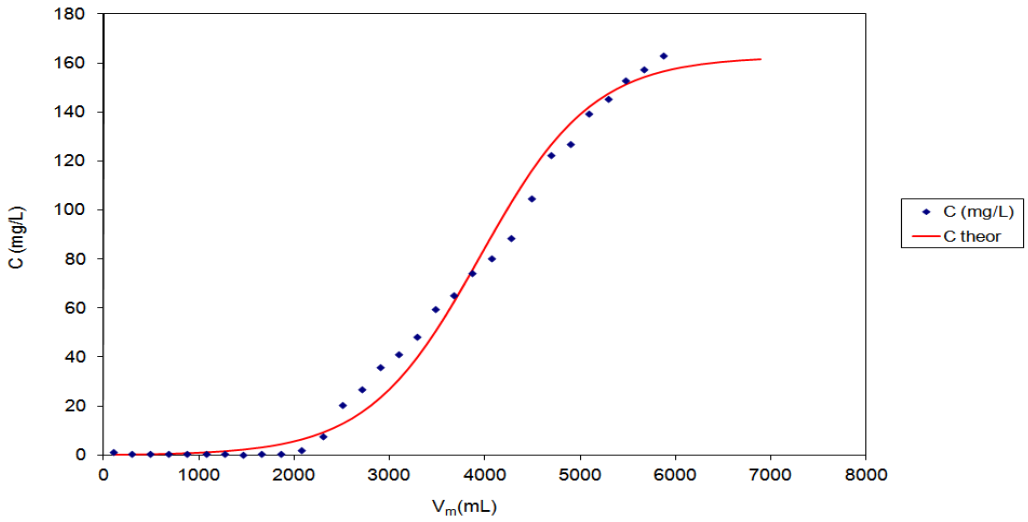
where C'_0 is the initial MB concentration of desorption effluent, *k'* is desorption rate constant assuming first order desorption kinetics and *t'* is desorption time.

3.3. Fixed-bed column results for MB adsorption on lignocellulosic biomass

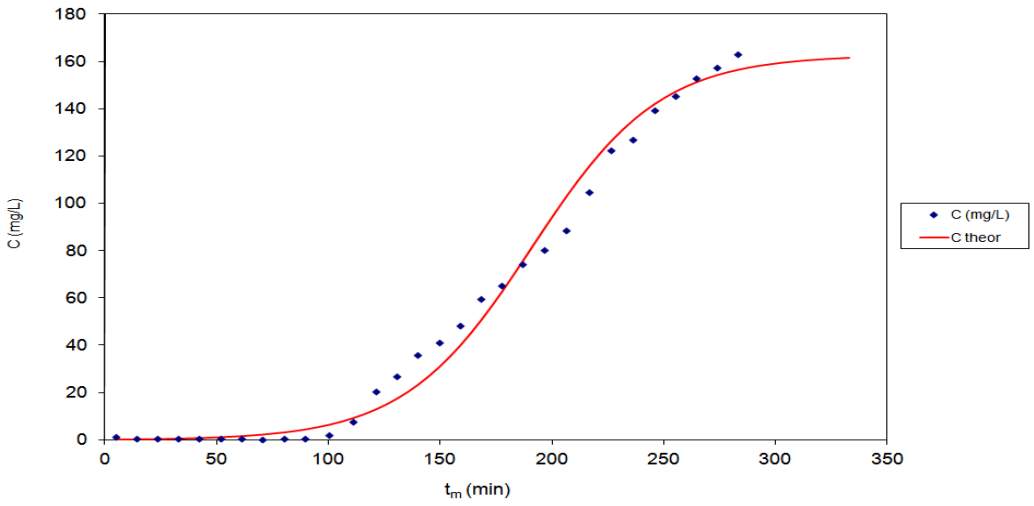
3.3.1. Fixed-bed column results for spruce.

In chemical processing, a packed bed is a hollow tube, pipe, or other vessel that is filled with a packing material. The packing can be randomly filled with small objects like Raschig rings or else it can be a specifically designed structured packing. Packed beds may also contain catalyst particles or adsorbents such as zeolite pellets, granular activated carbon, etc. The purpose of a packed bed is typically to improve contact between two phases in a chemical or similar process. Packed beds can be used in a chemical reactor, a distillation process, or a scrubber, but packed beds have also been

used to store heat in chemical plants. In this case, hot gases are allowed to escape through a vessel that is packed with a refractory material until the packing is hot. Air or other cool gas is then fed back to the plant through the hot bed, thereby pre-heating the air or gas feed. The Ergun equation can be used to predict the pressure drop along the length of a packed bed given the fluid velocity, the packing size, and the viscosity and density of the fluid.

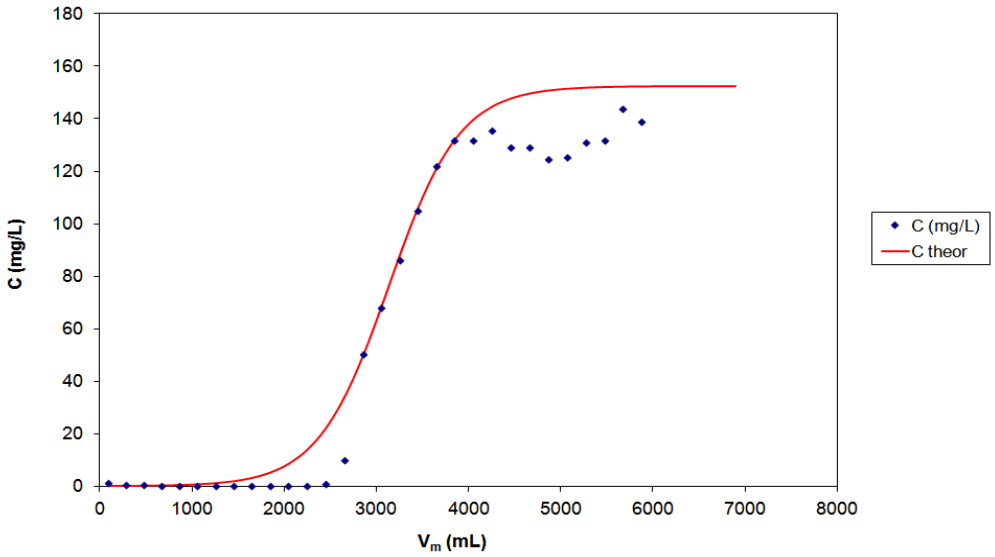


(a)

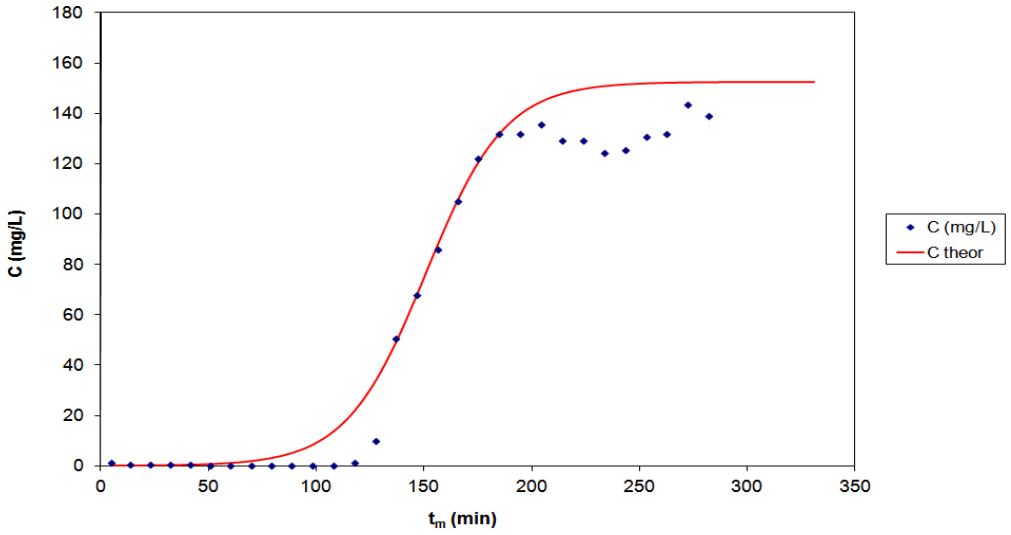


(b)

Fig. 1: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

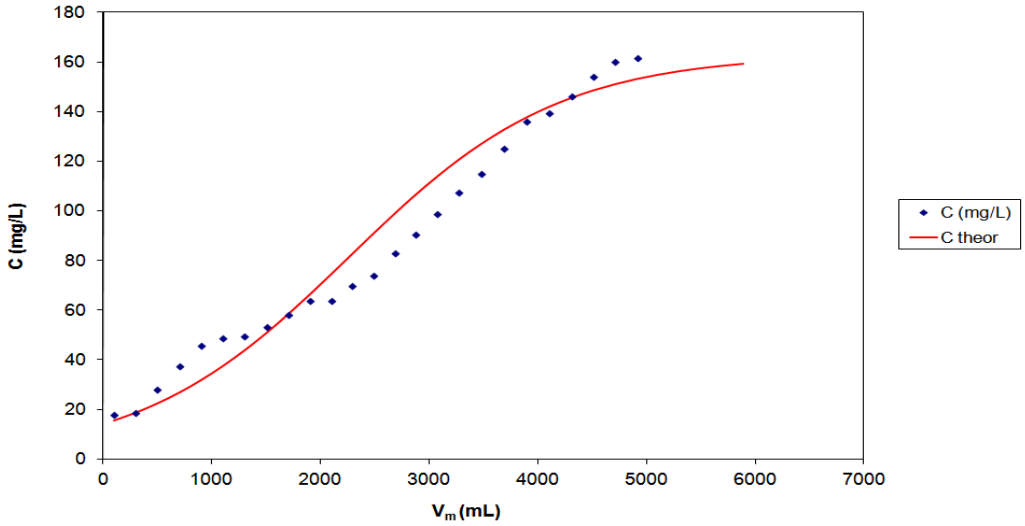


(a)

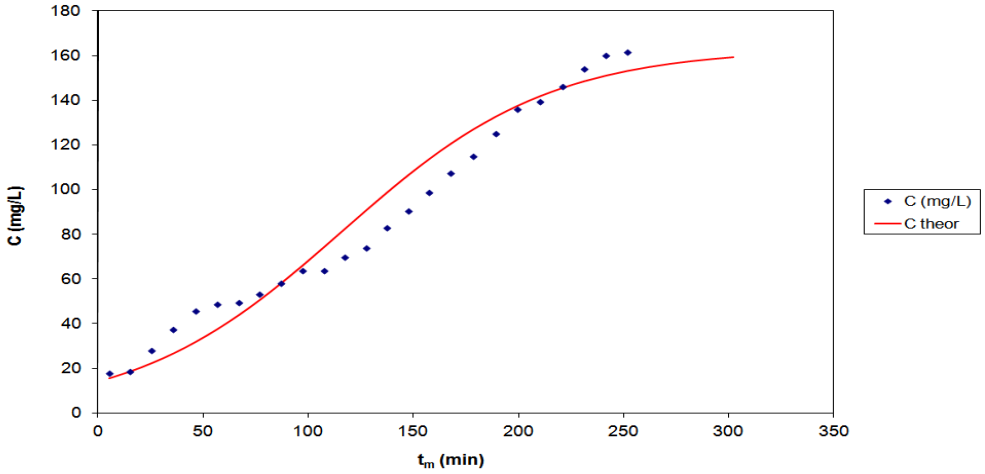


(b)

Fig. 2: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

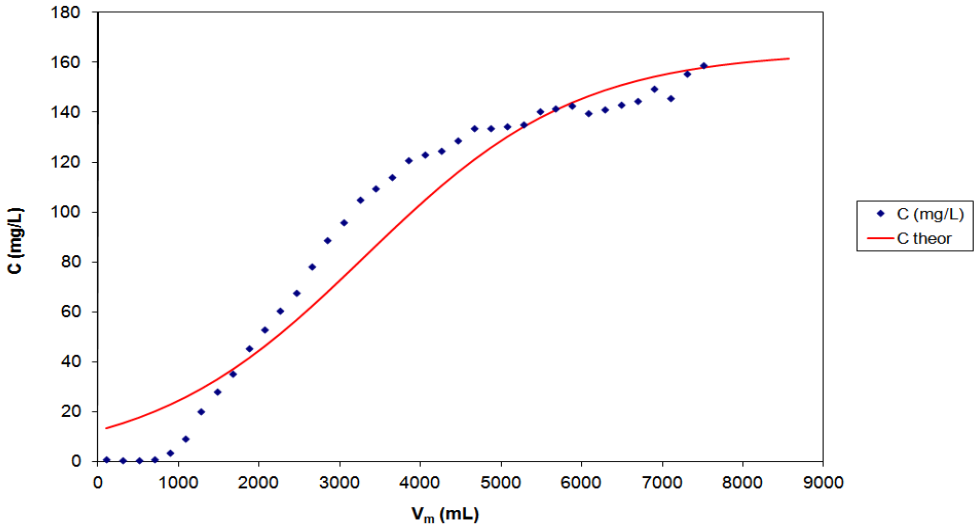


(a)

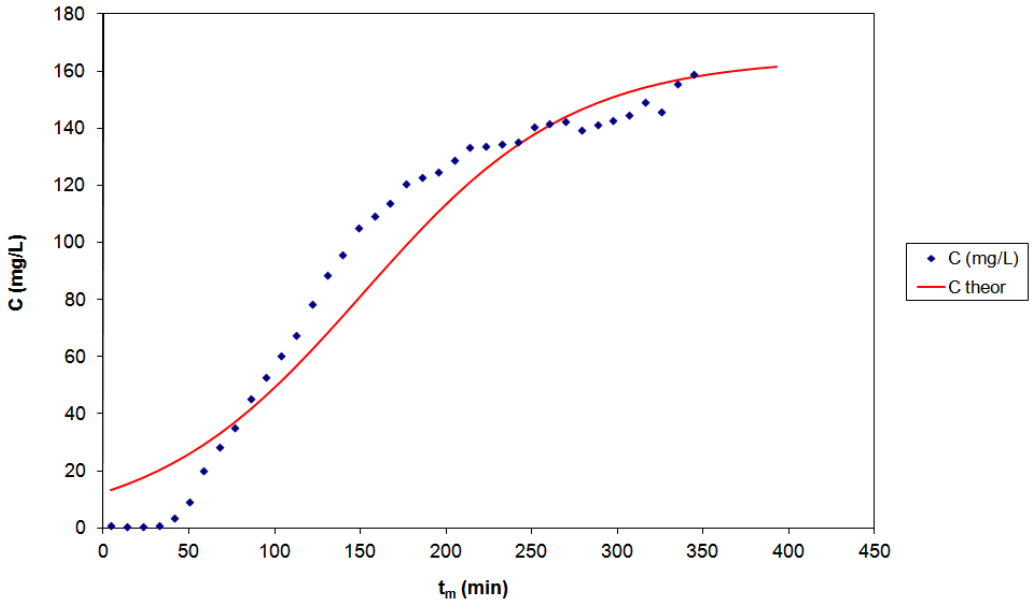


(b)

Fig. 3: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

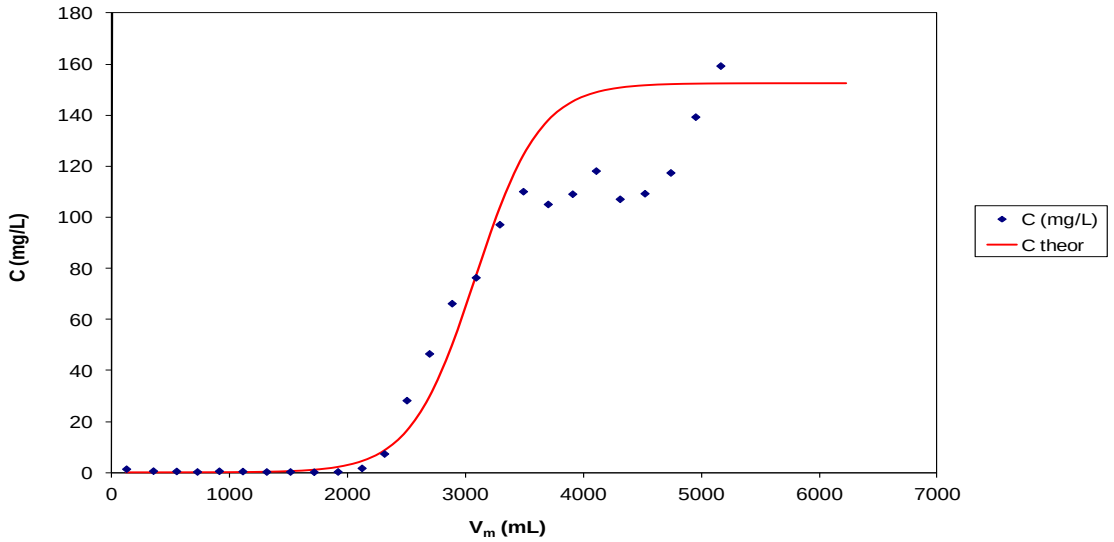


(a)

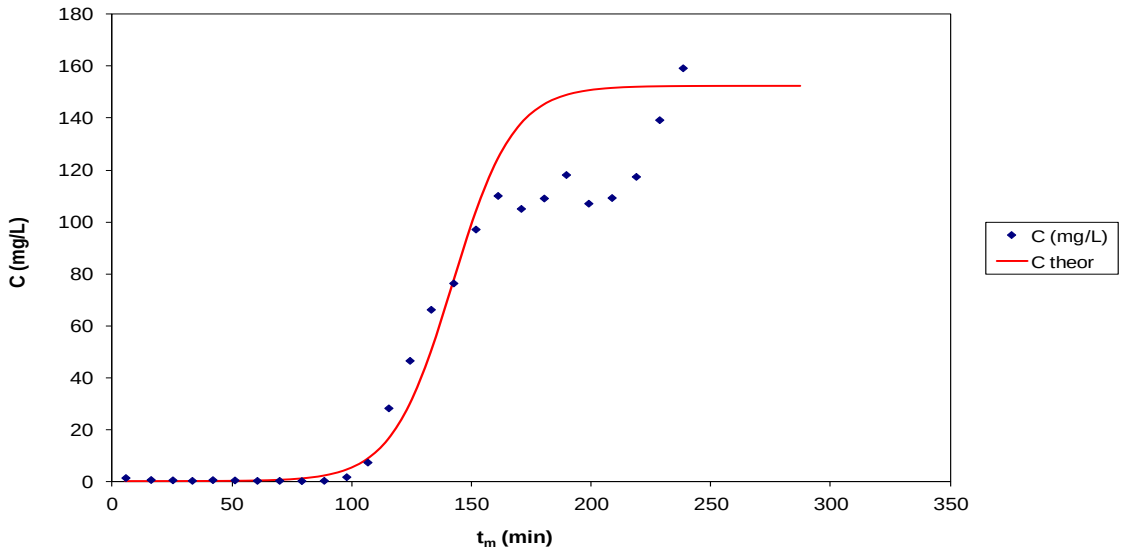


(b)

Fig. 4: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

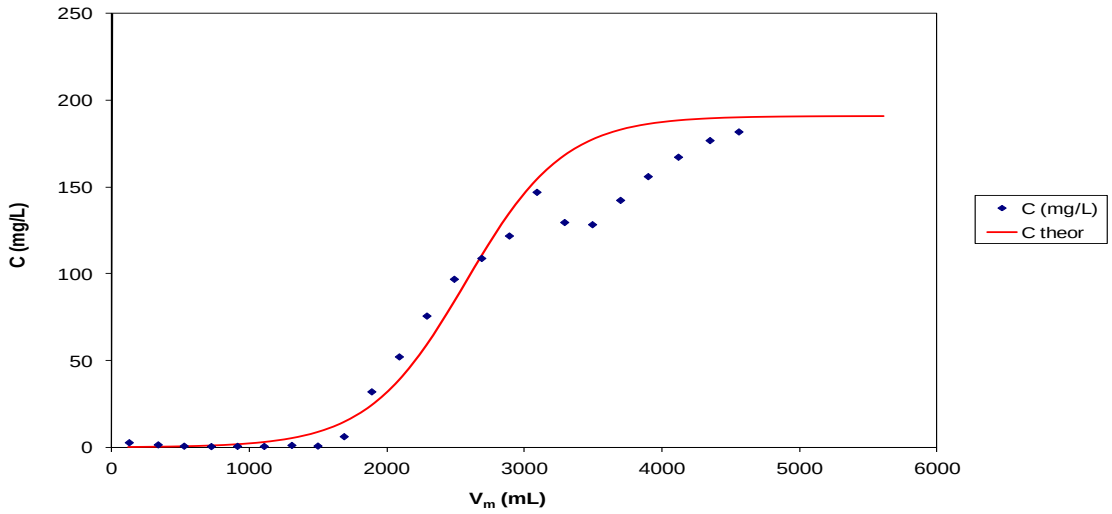


(a)

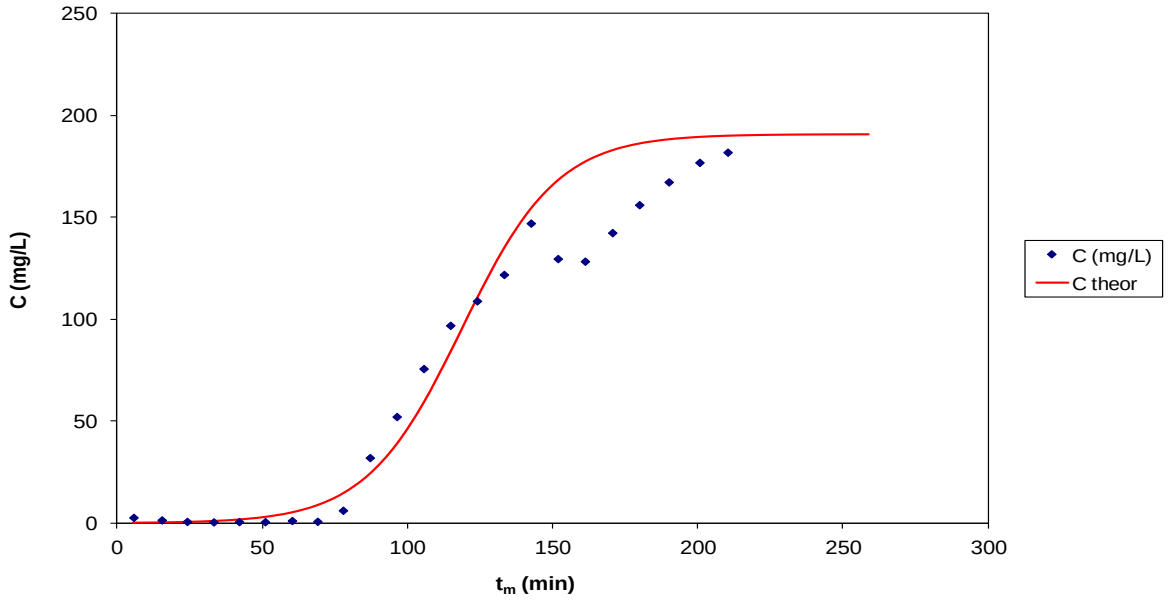


(b)

Fig. 5: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

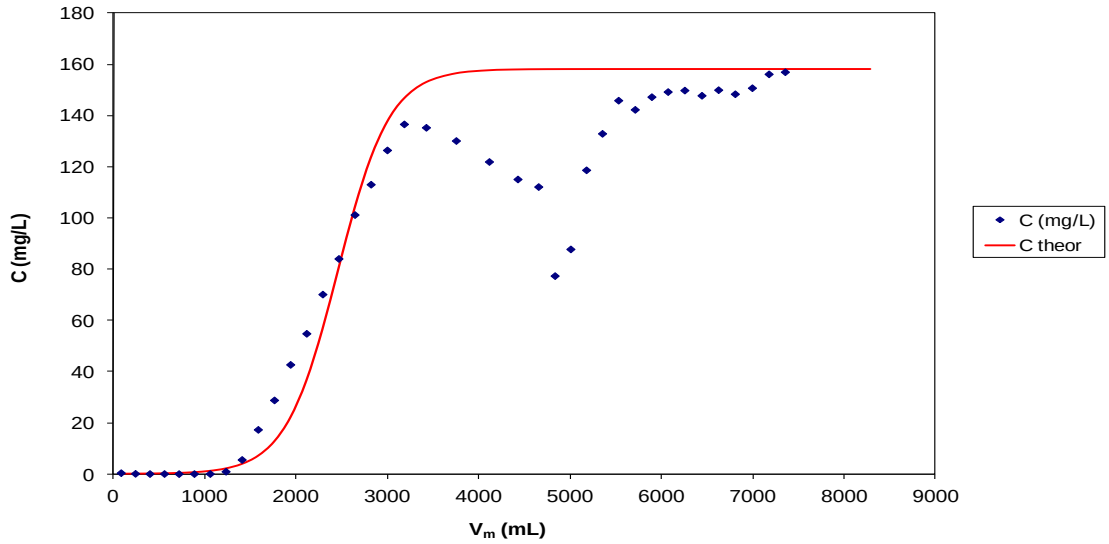


(a)

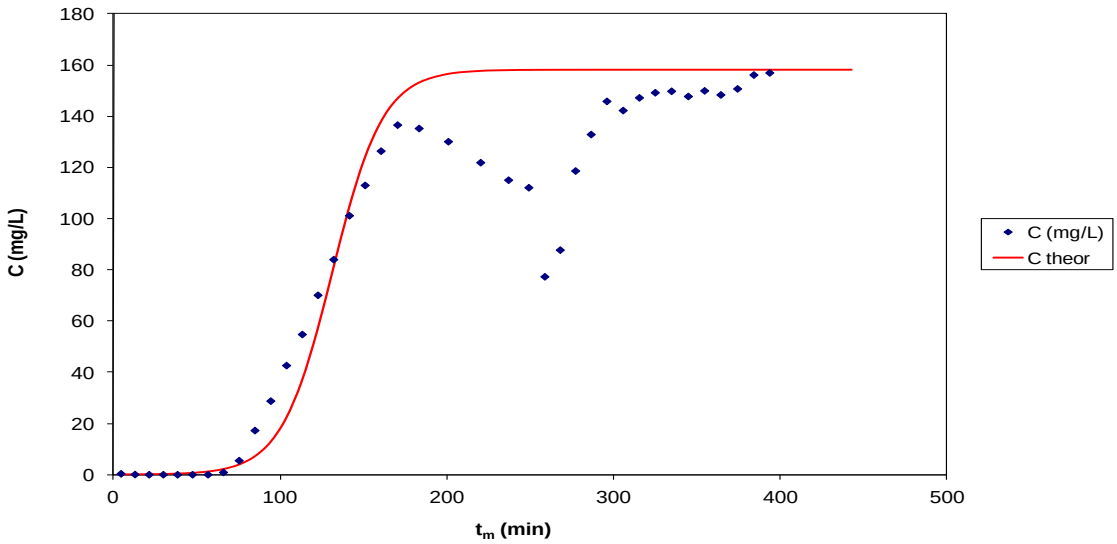


(b)

Fig. 6: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

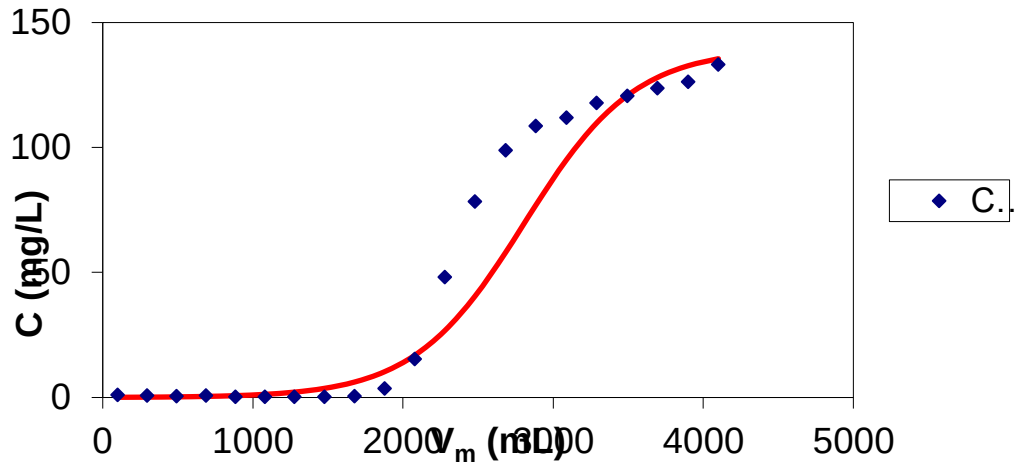


(a)

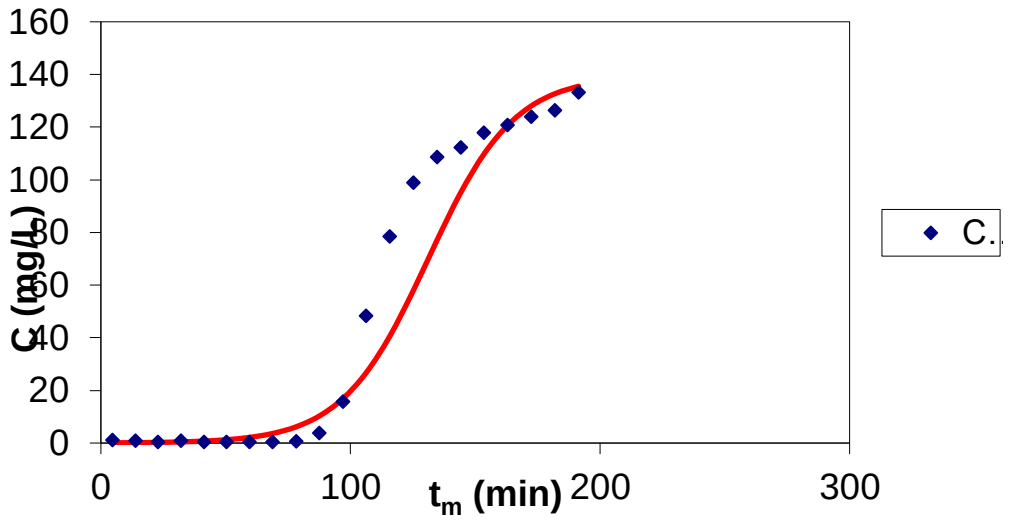


(b)

Fig. 7: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

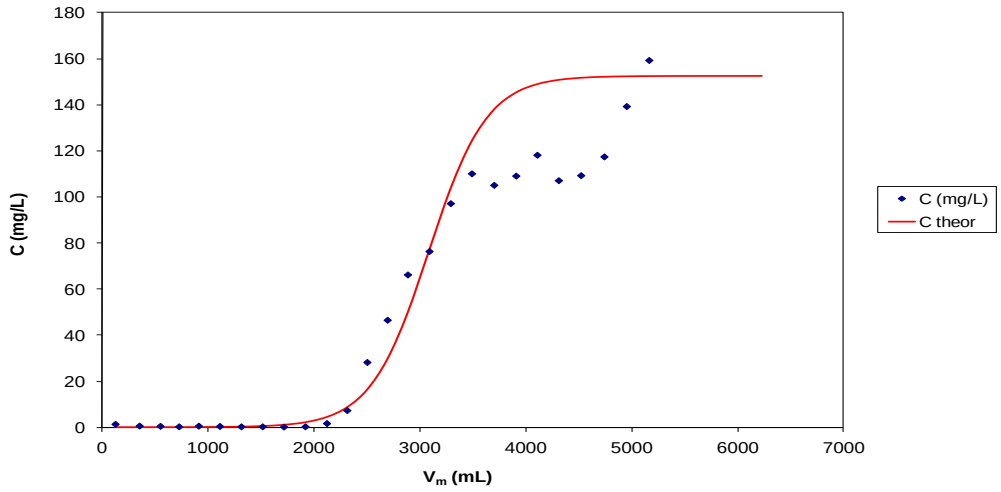


(a)

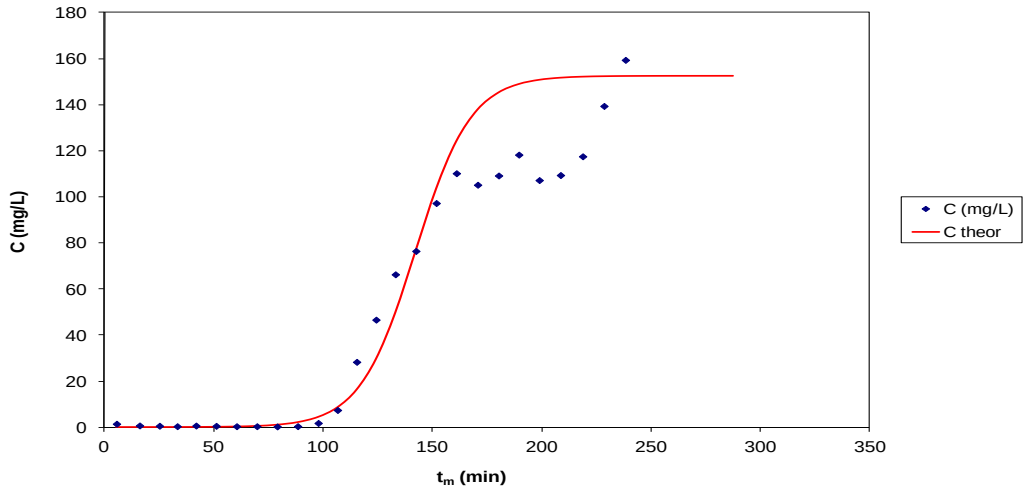


(b)

Fig. 8: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

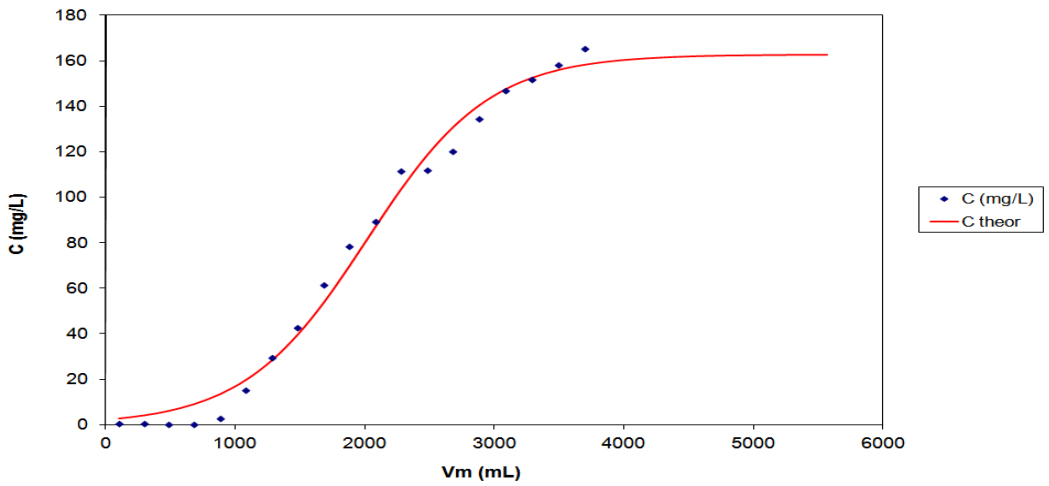


(a)

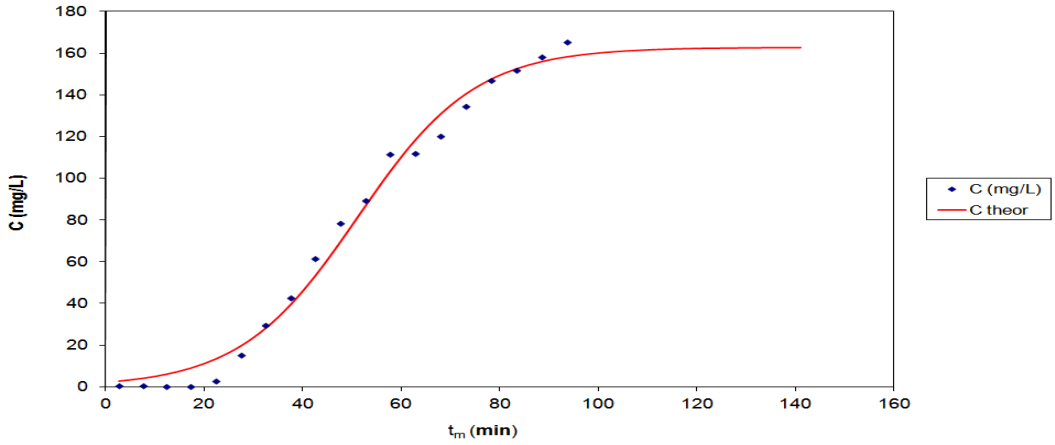


(b)

Fig. 9: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

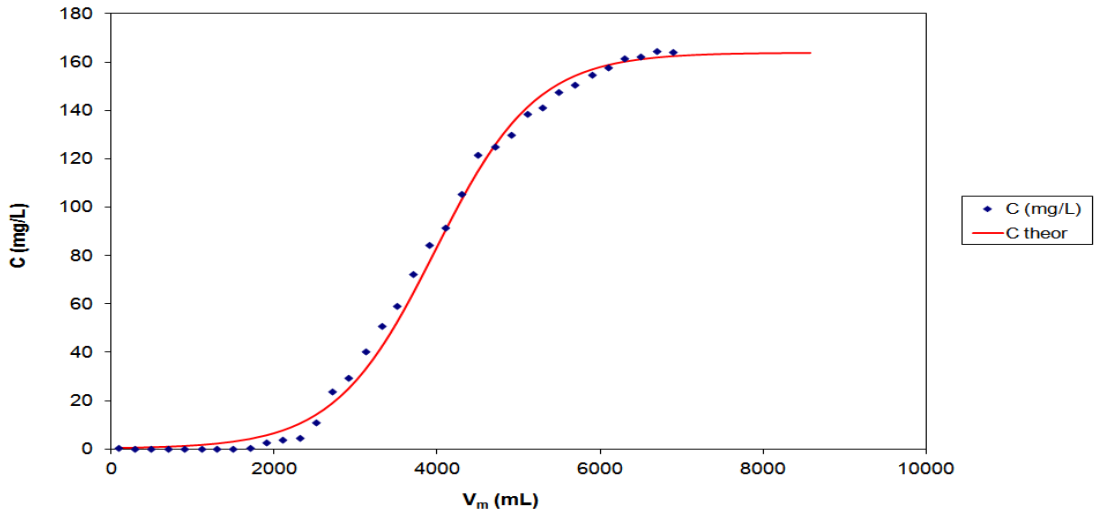


(a)

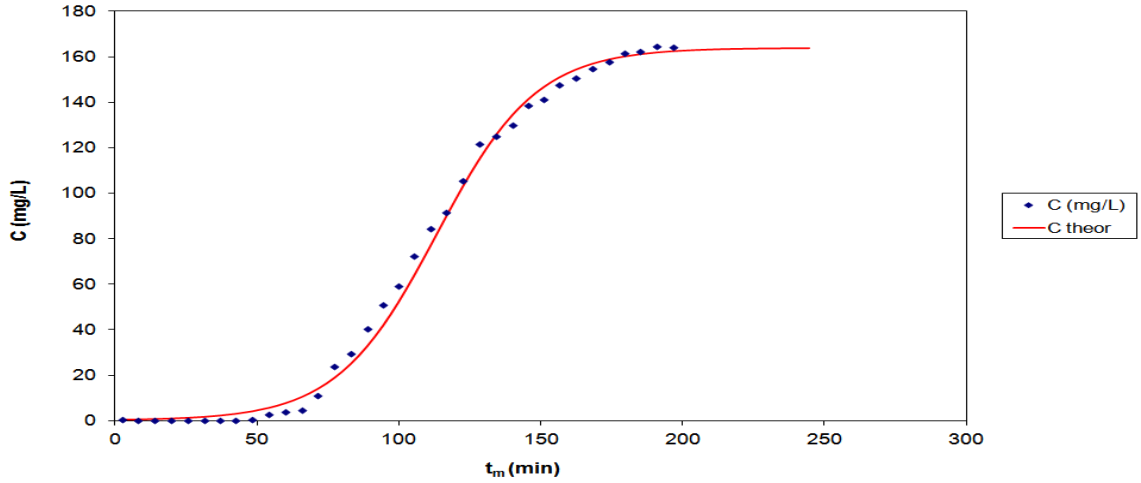


(b)

Fig. 10: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

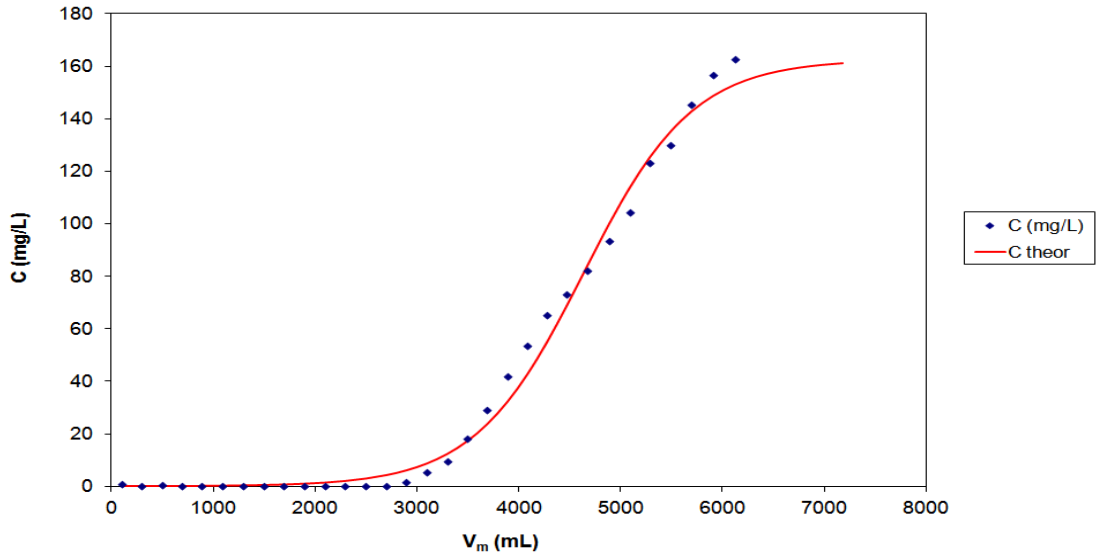


(a)

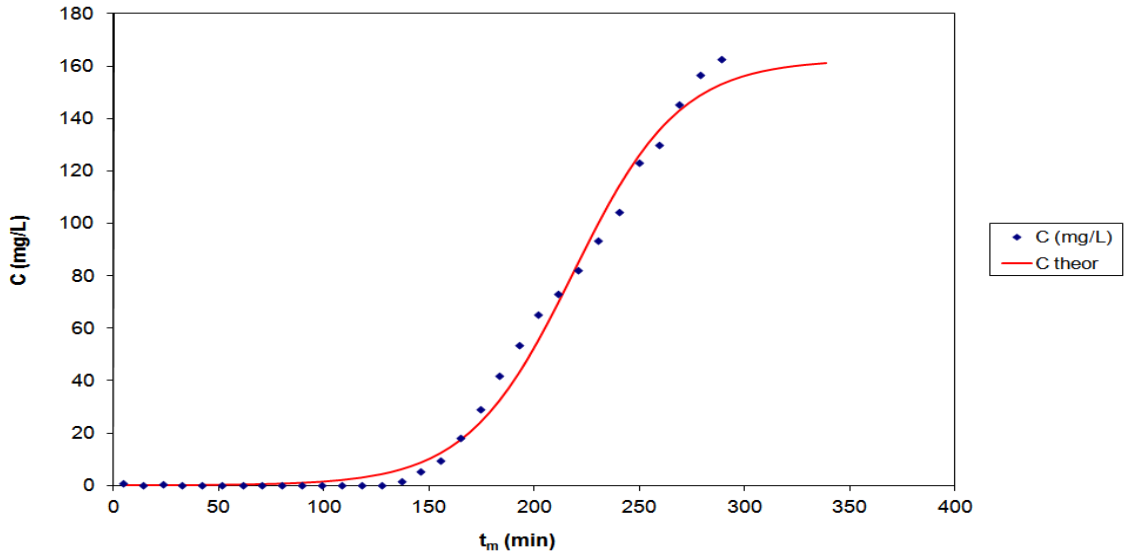


(b)

Fig. 11: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

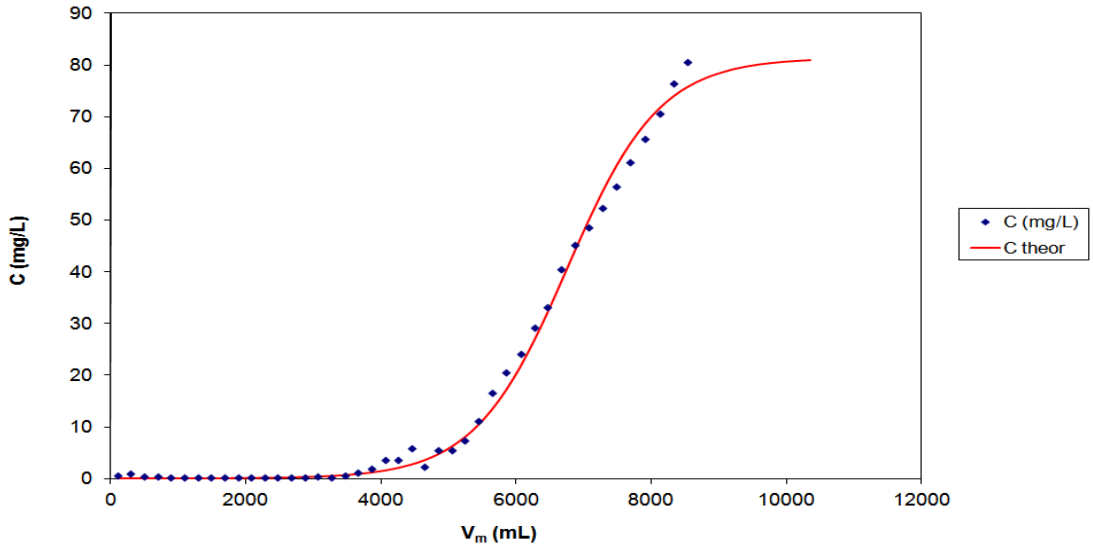


(a)

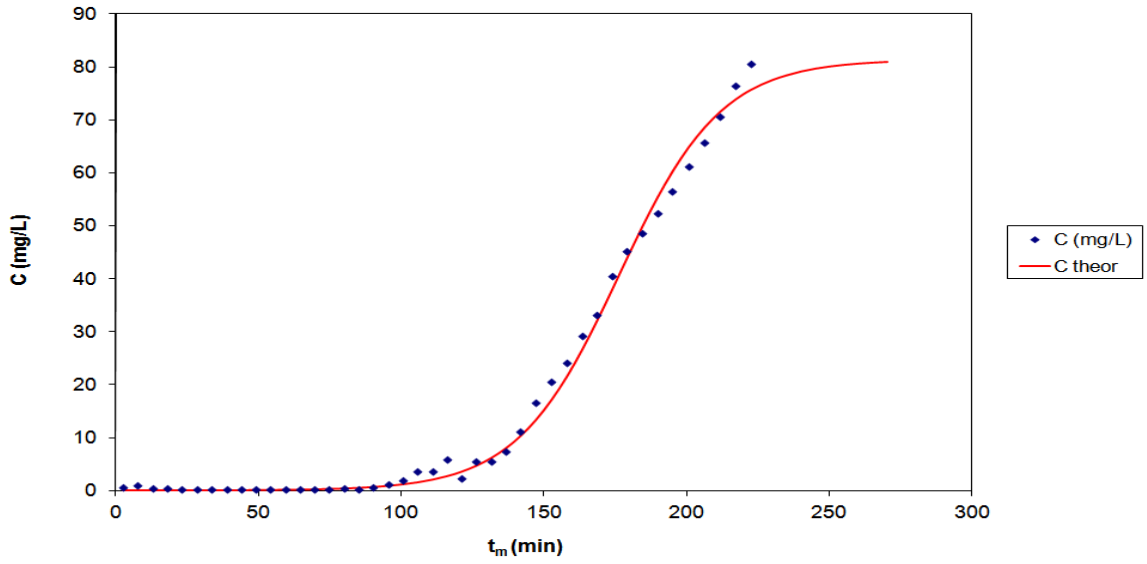


(b)

Fig. 12: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)



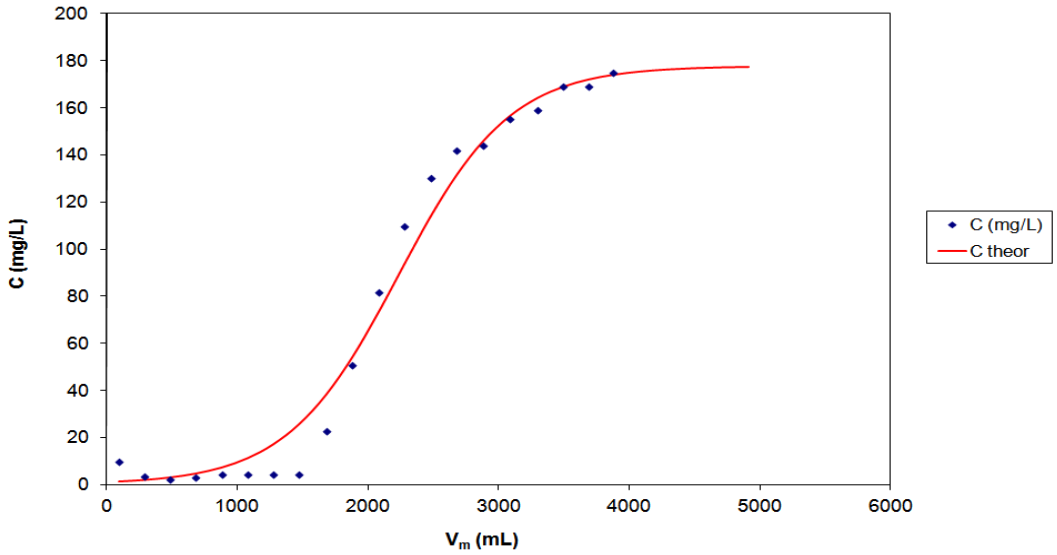
(b)

Fig. 13: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=80 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

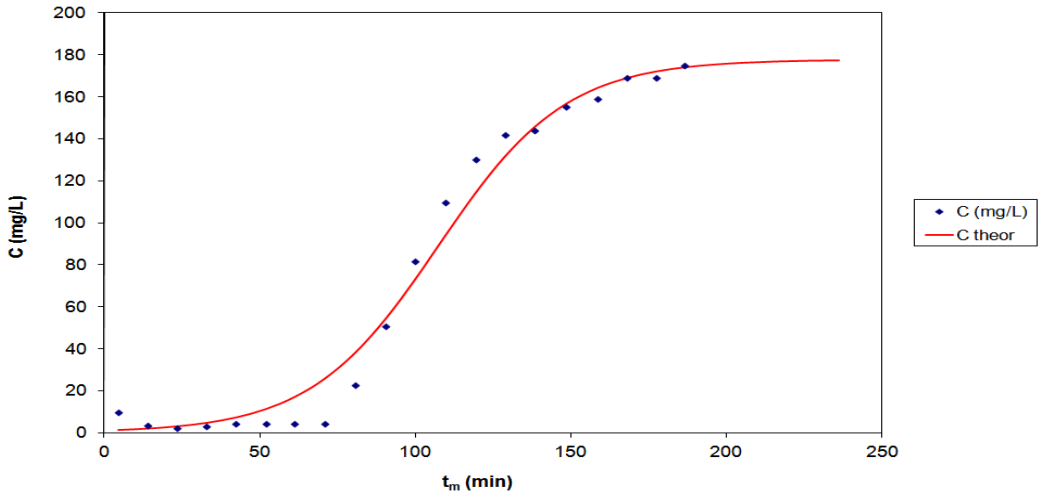
The values of parameters *A* and *r* according to the Bohart and Adams model [28] was estimated by LRA from the column effluent data for all the cases. The expressions used to calculate the parameter *K* and *N* values after having performed LRA are $K=r/C_i$ and $N=u \cdot lnA/(x \cdot K)= C_i \cdot u \cdot lnA/(x \cdot r)$. The effluent dye solution volume *V* (in L) is $V=Q \cdot t$, where *Q* is the dye solution flow rate. The theoretical estimations, according to the Bohart and Adams model [28], sufficiently simulate the experimental data in all the examples given in Figs. 9-11. The *N* and *K* values are presented in following Tables.

Table 2: Fixed Bed Column Systems for spruce

Ci	**Q (mL/min)**	**x (cm)**	**m (g)**	**N**	**K**	**R**	**qo (mg/g)**
160	20	15	12	6683	0.000318	-0.9506	40.99
160	20	15	12	7400	0.000100	-0.9367	45.38
160	20	15	13	6507	0.000356	-0.9992	36.84
160	20	15	13	6387	0.000518	-0.9539	36.16
160	20	15	13	6387	0.000518	-0.9539	36.16
160	20	15	15	5329	0.000416	-0.9153	26.14
160	20	15	19	5274	0.000415	-0.9457	20.16
160	20	15	19	5274	0.000415	-0.9457	20.16
160	20	15	20	9248	0.000110	-0.9530	19.19
160	20	15	20	8738	0.000216	-0.9765	32.15
160	40	15	20	4459	0.000515	-0.9903	16.41
160	40	25	34	5320	0.000347	-0.9892	19.19
160	20	25	34	6154	0.000243	-0.9870	22.20
80	40	25	34	4480	0.000689	-0.9911	16.16

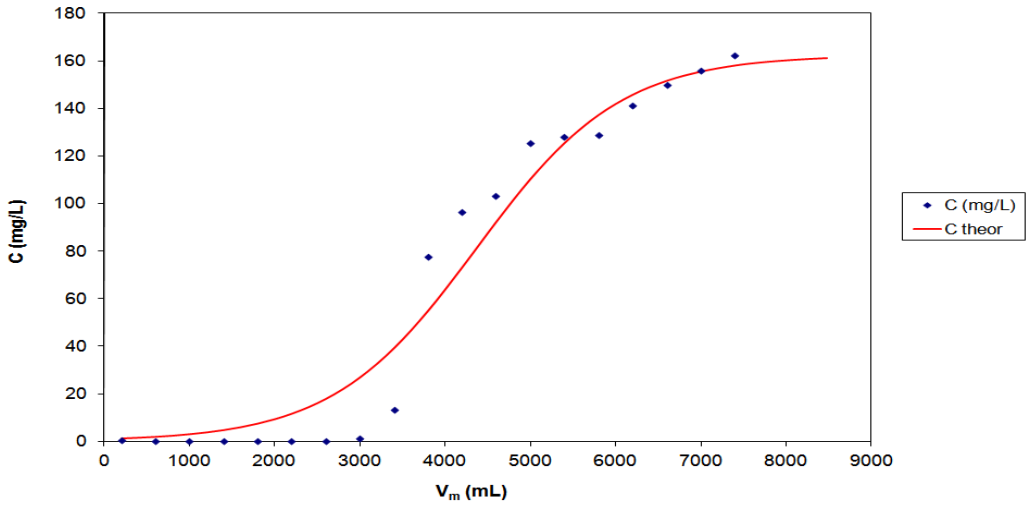


(a)

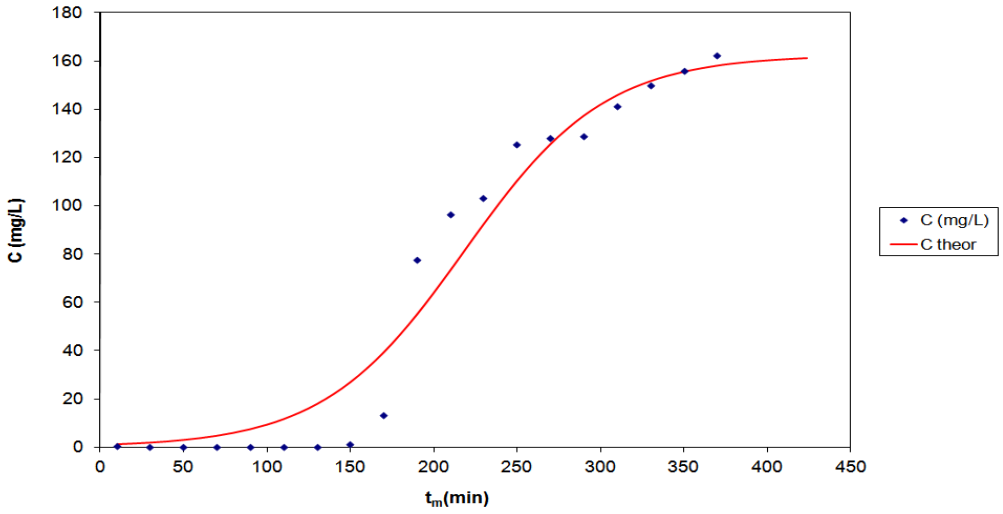


(b)

Fig. 14: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 240 °C for 0 min.

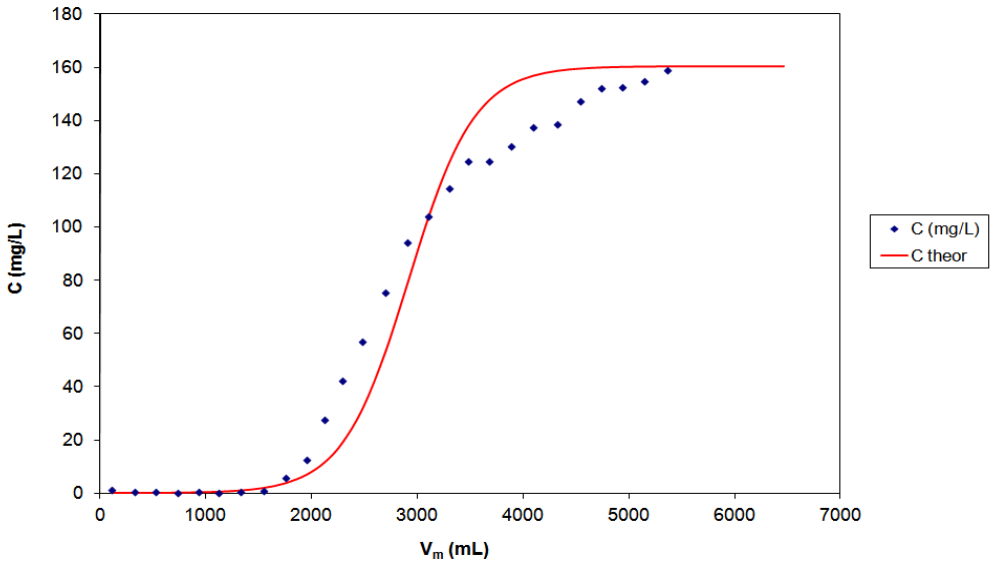


(a)

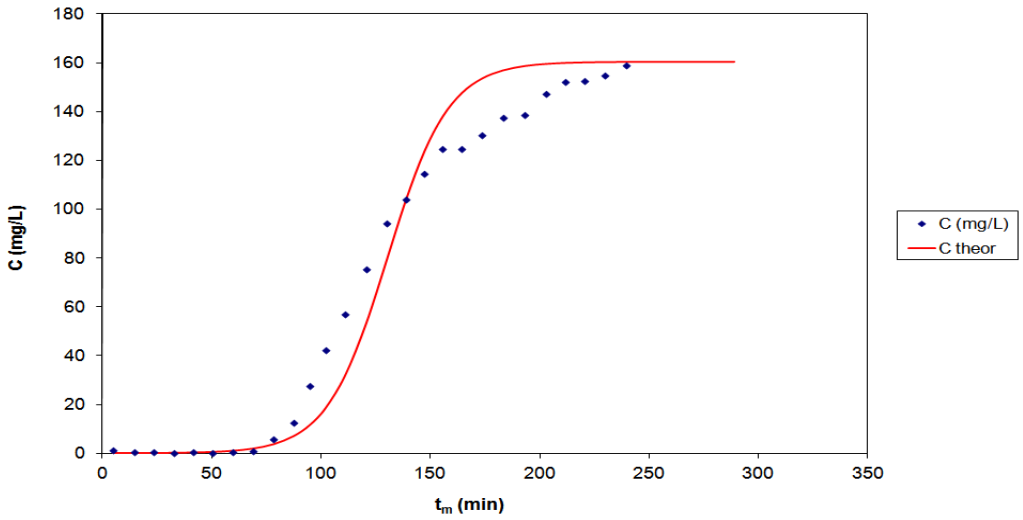


(b)

Fig. 15: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 240 ^{o}C for 30 min.

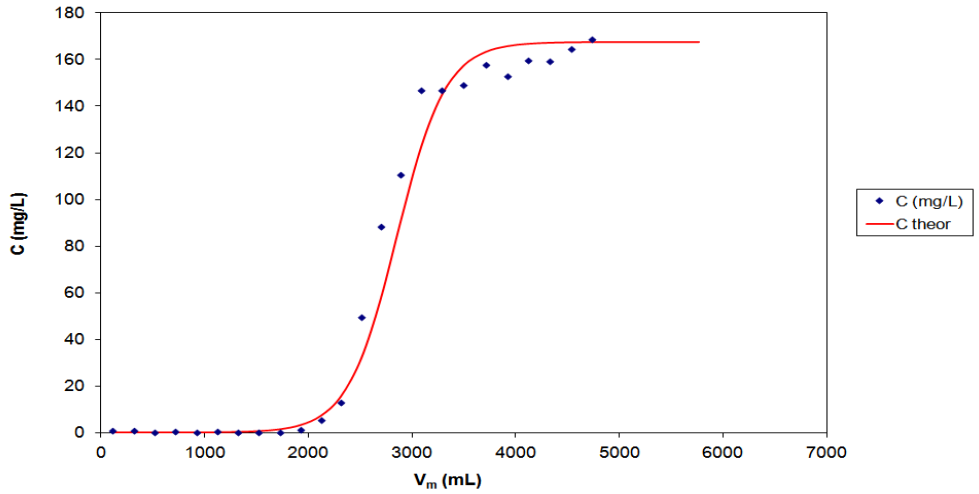


(a)

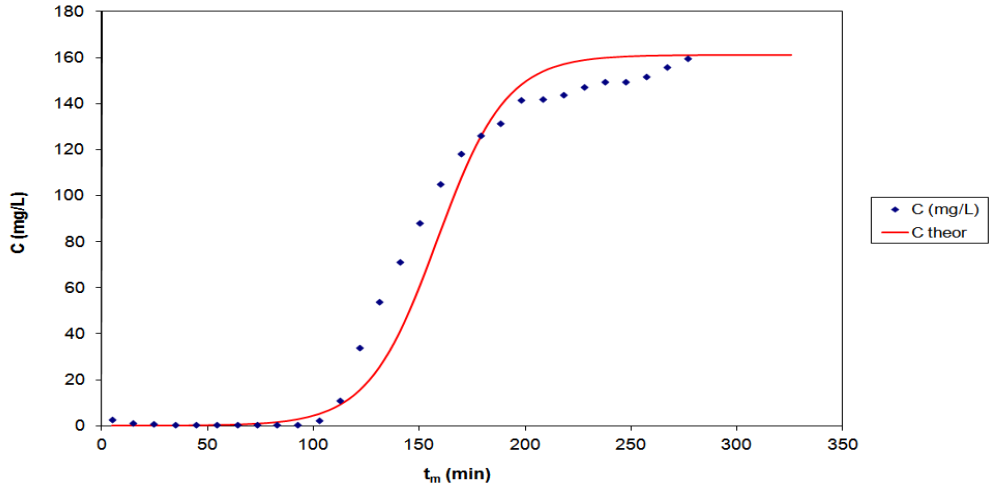


(b)

Fig. 16: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 240 ºC for 30 min (repeatability).

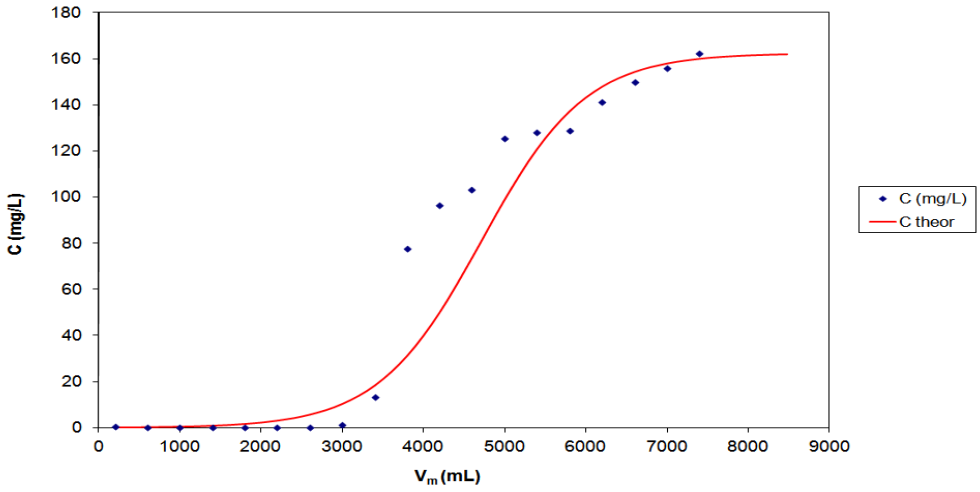


(a)

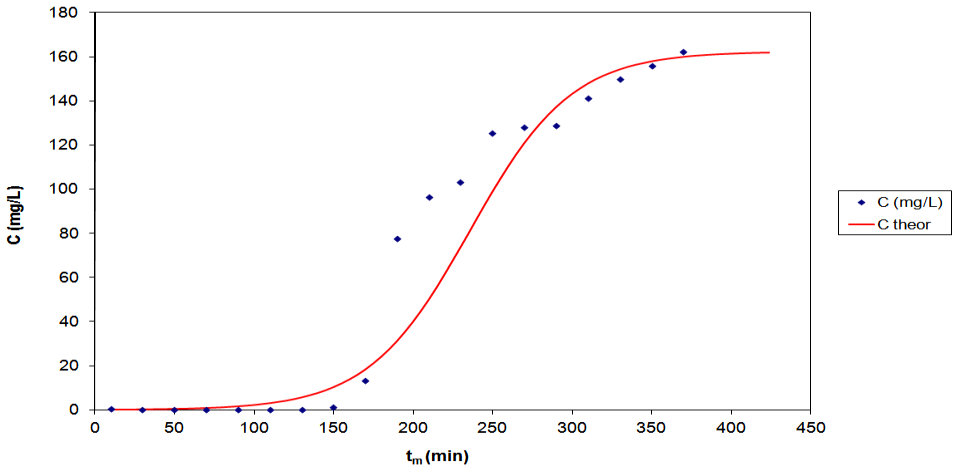


(b)

Fig. 17: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 160 ^{o}C for 30 min (repeatability).

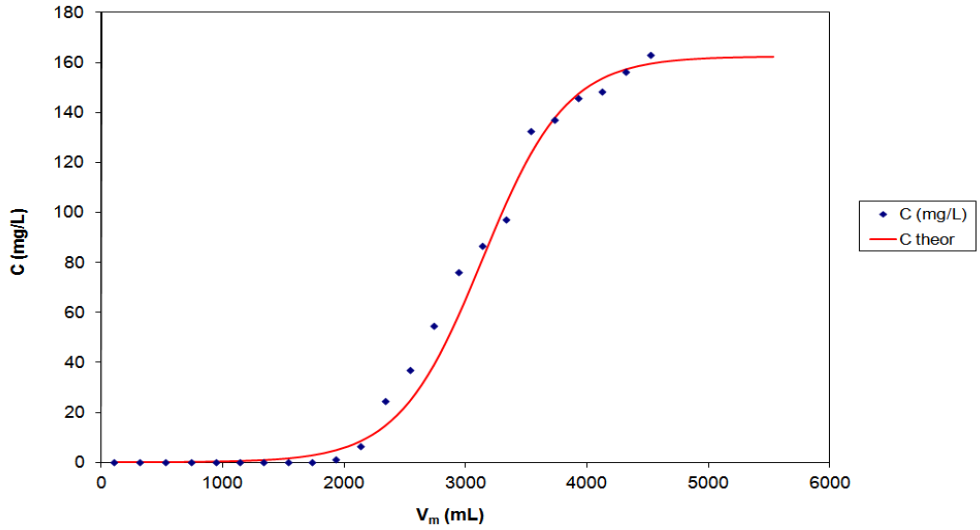


(a)

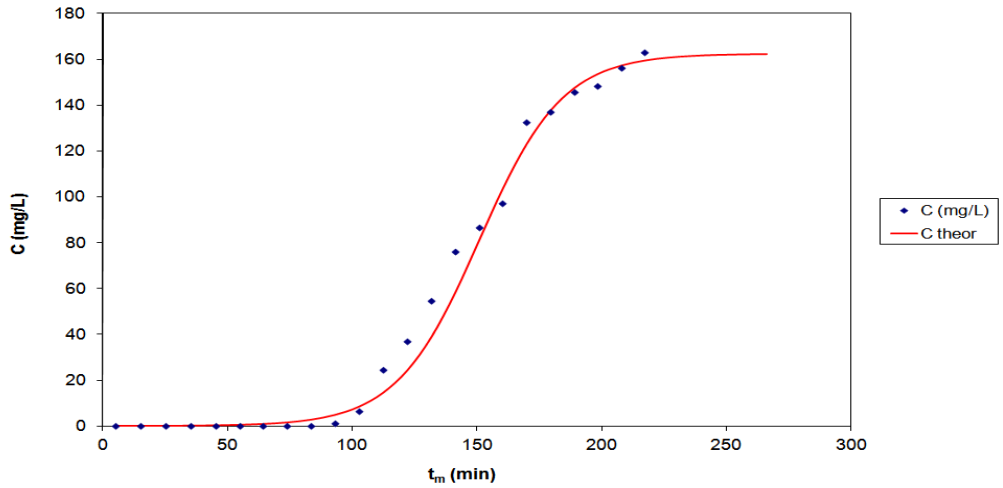


(b)

Fig. 18: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 160 ^oC for 50 min.



(a)

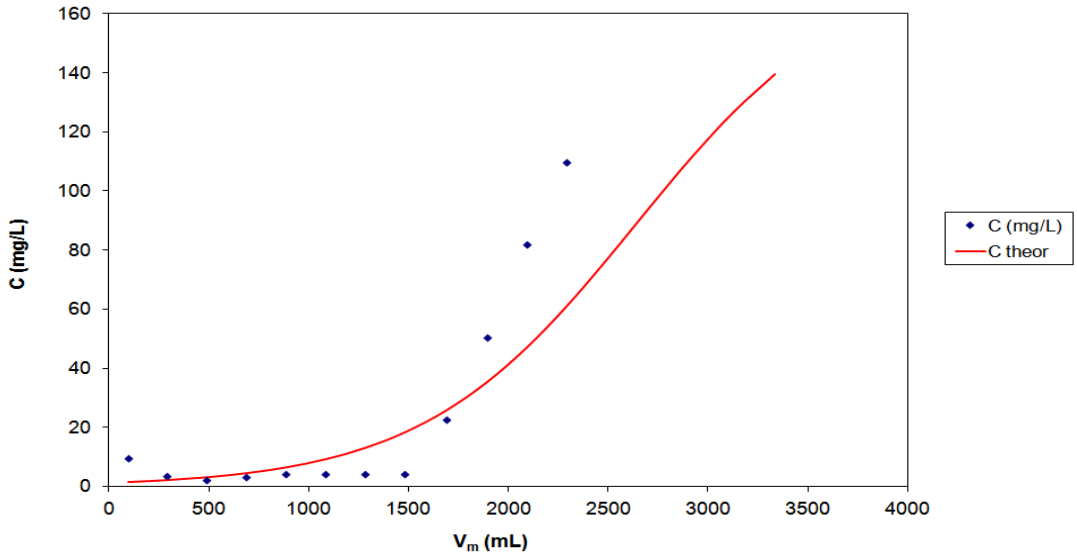


(b)

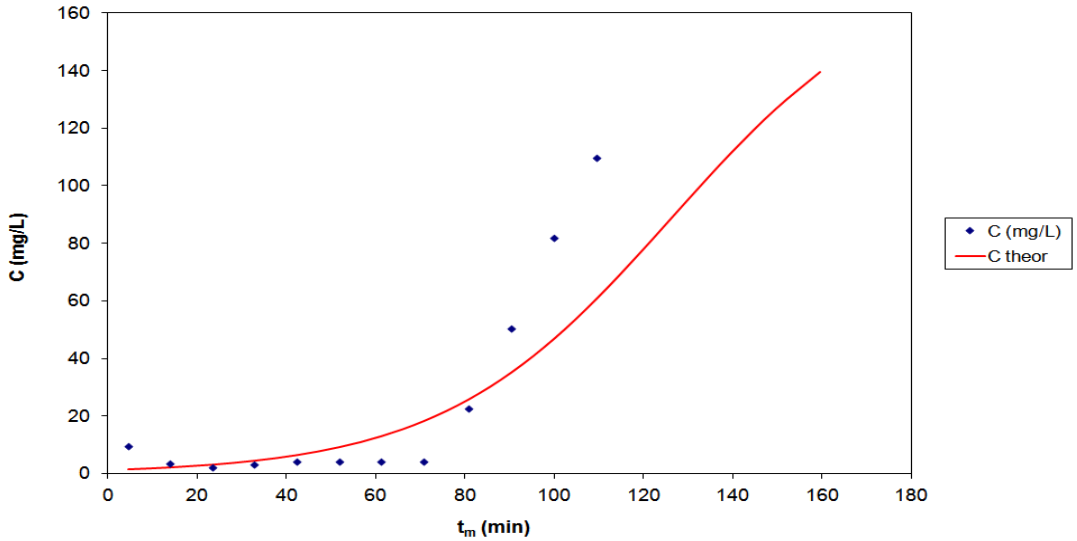
Fig. 19: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by autohydrolysis at 180 ^{o}C for 10 min.

Table 3: Fixed Bed Column Systems for spruce modified by autohydrolysis (x=15cm)

T (^{o}C)	t (min)	Ci	Q (mL/min)	m (g)	N	K	R	qo (mg/g)
160	0	160	20	16.5	9643	0.000146	-0.9313	43.01
160	0	160	20	16.5	6492	0.000541	-0.9651	28.96
160	20	160	20	16.5	6362	0.000449	-0.9573	28.38
160	30	160	20	16.5	7176	0.000381	-0.9325	32.01
160	40	160	20	16.5	6092	0.000596	-0.9779	27.17
160	50	160	20	16.5	10412	0.000193	-0.8966	46.44
180	10	160	20	16.5	6926	0.000371	-0.9740	30.89
240	30	160	20	13.81	7355	0.000229	-0.9551	41.06
240	50	160	20	14.16	5389	0.000275	-0.9813	28.38

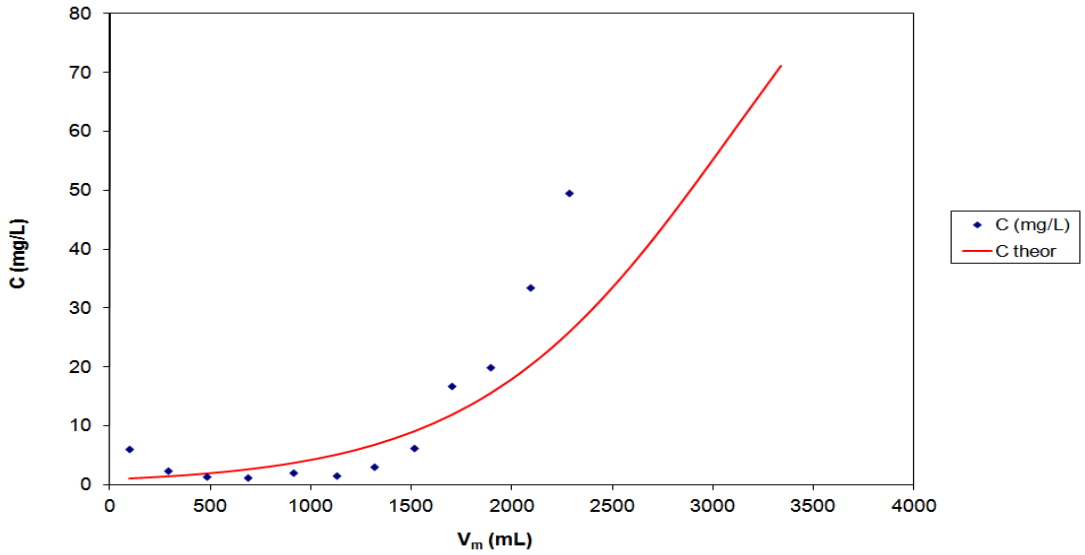


(a)

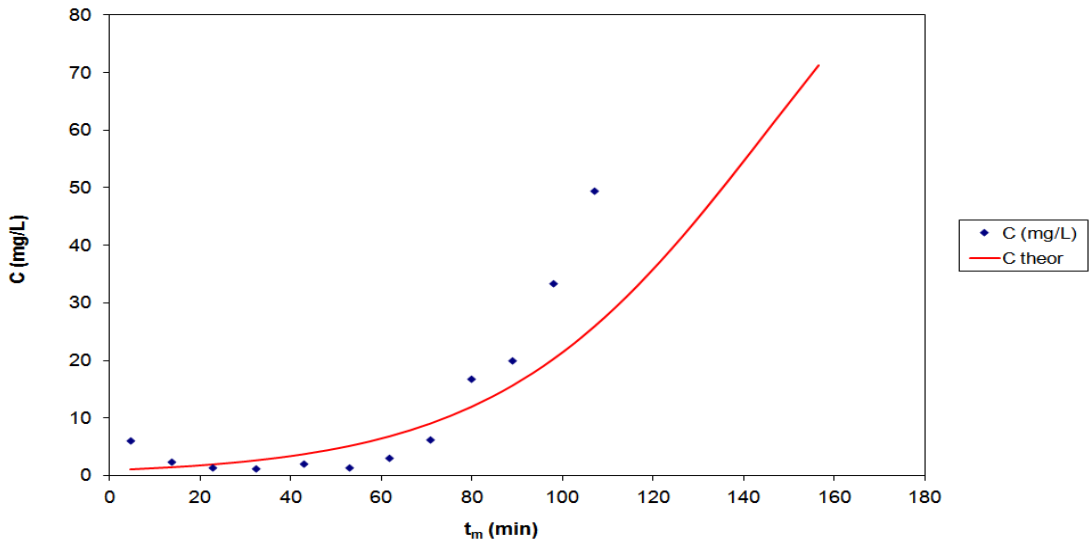


(b)

Fig. 20: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on pine; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)

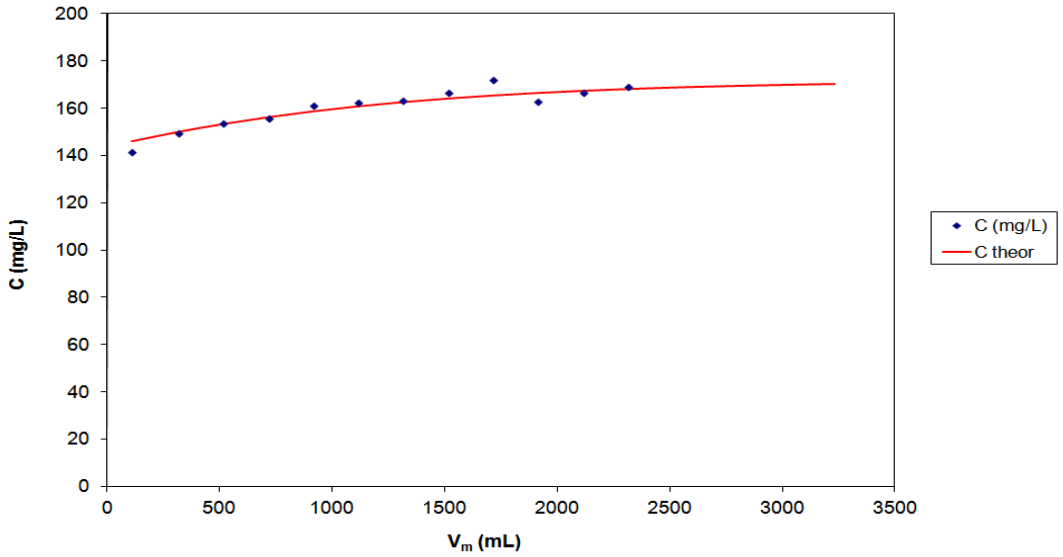


(b)

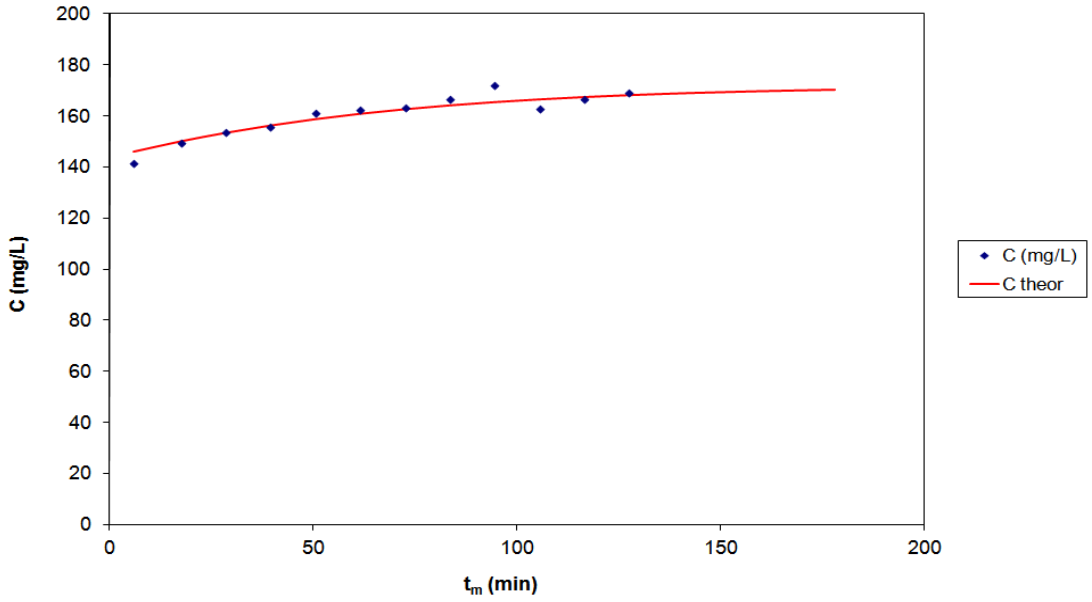
Fig. 21: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on pine; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 5: Fixed Bed Column Systems for pine (x=15cm)

T (oC)	t (min)	Ci	Q (mL/min)	m (g)	N	K	R	qo (mg/g)
240	50	178	21	14.16	6374	0.000220	-0.7944	25.87
		178	21	14.16	6374	0.000220	-0.7944	25.87

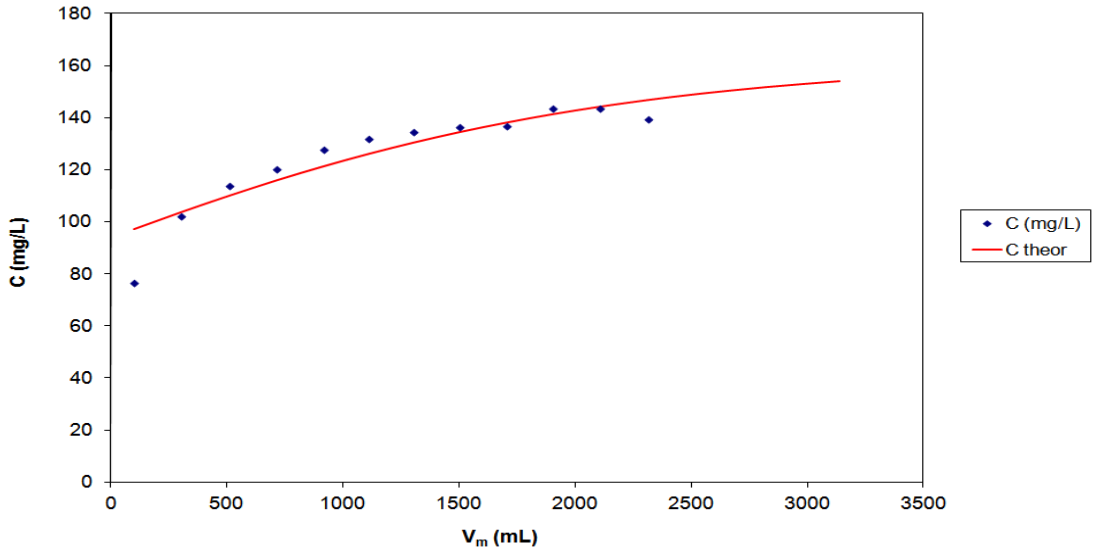


(a)

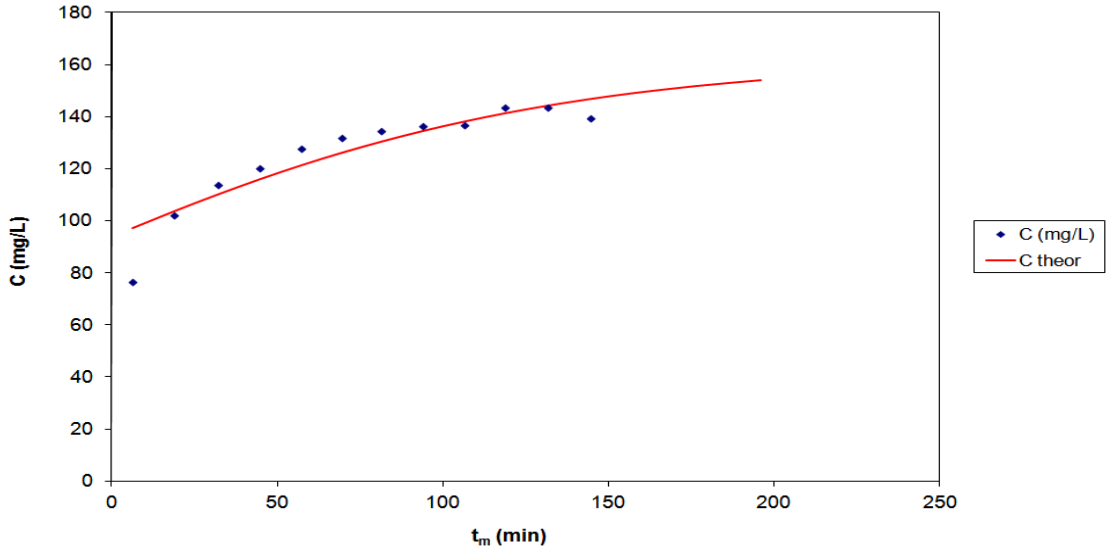


(b)

Fig. 22: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

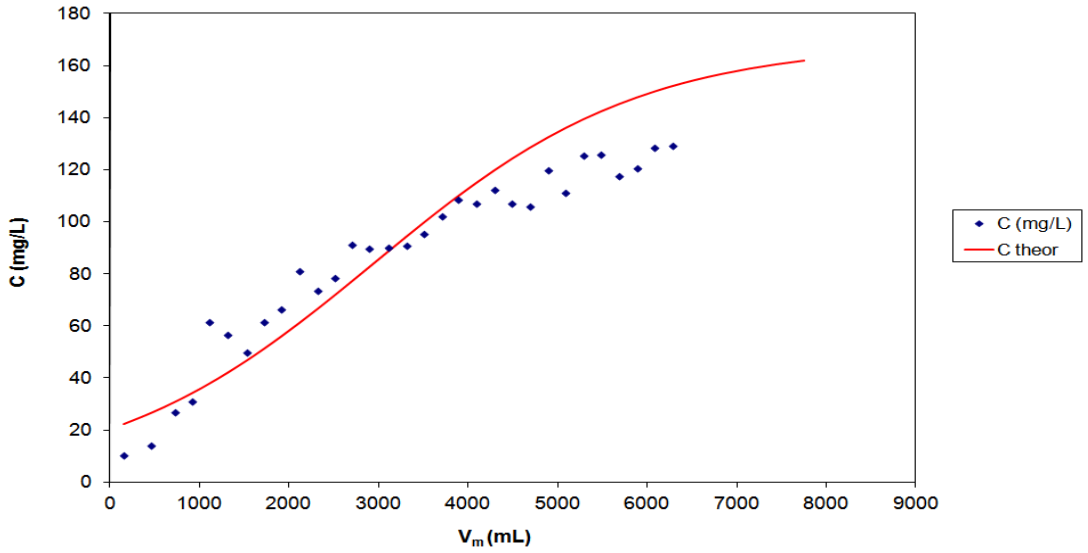


(a)

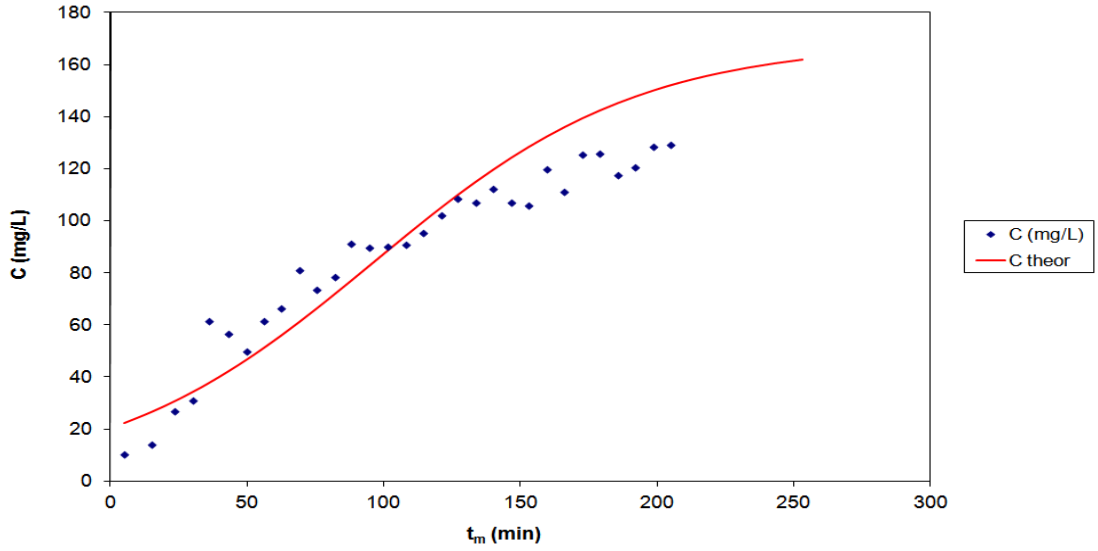


(b)

Fig. 23: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

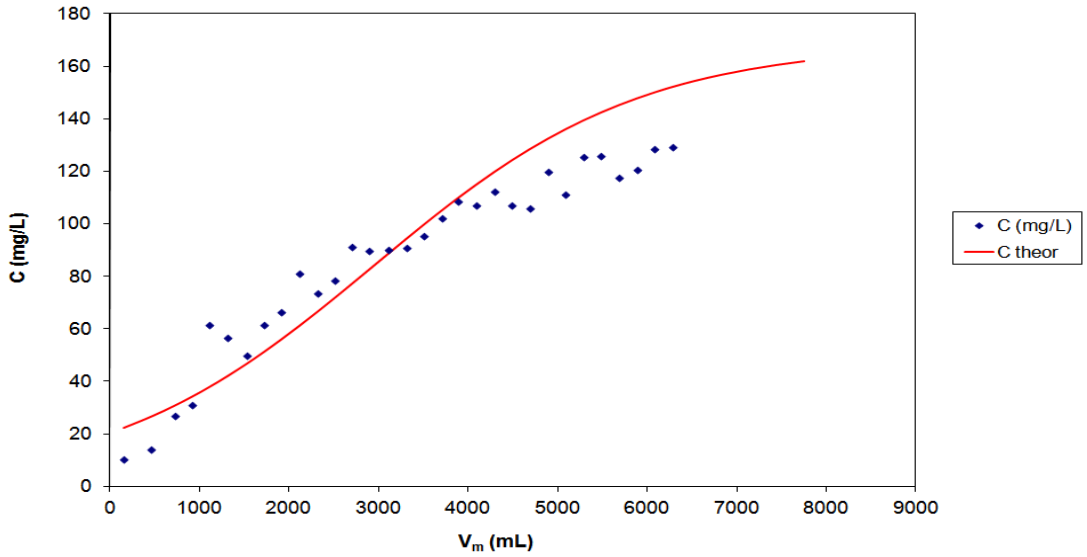


(a)

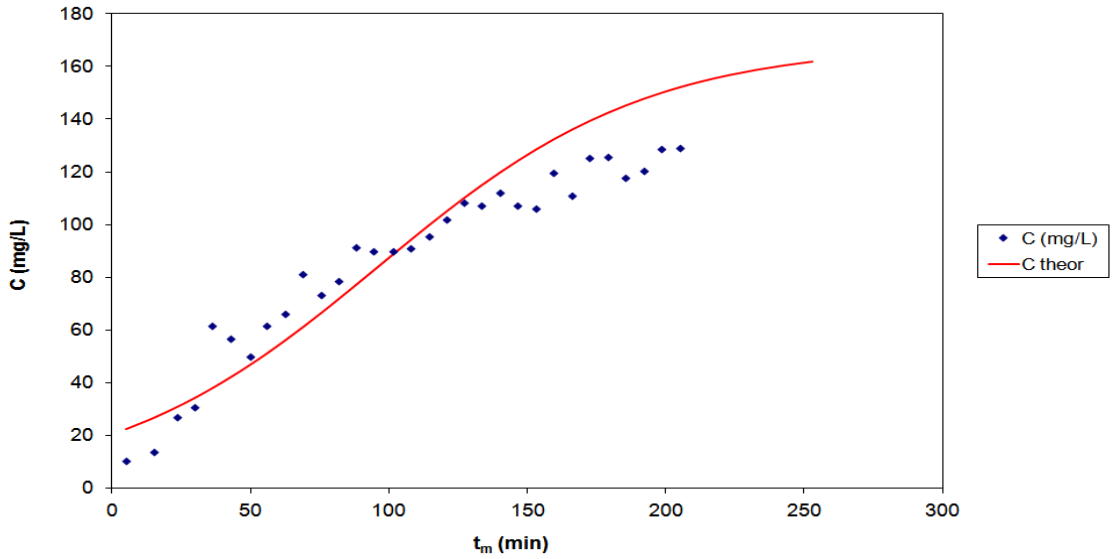


(b)

Fig. 24: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

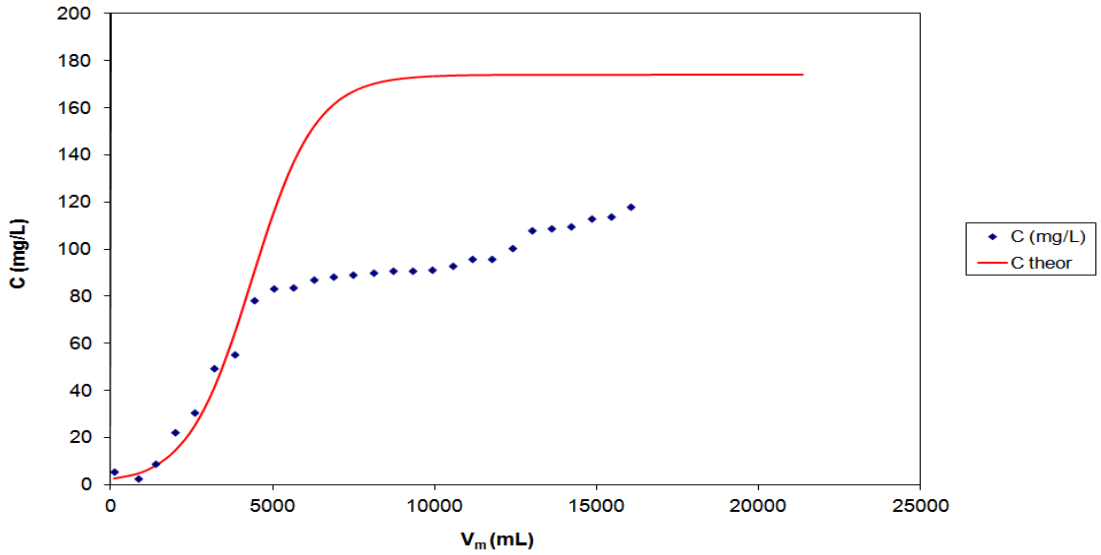


(a)

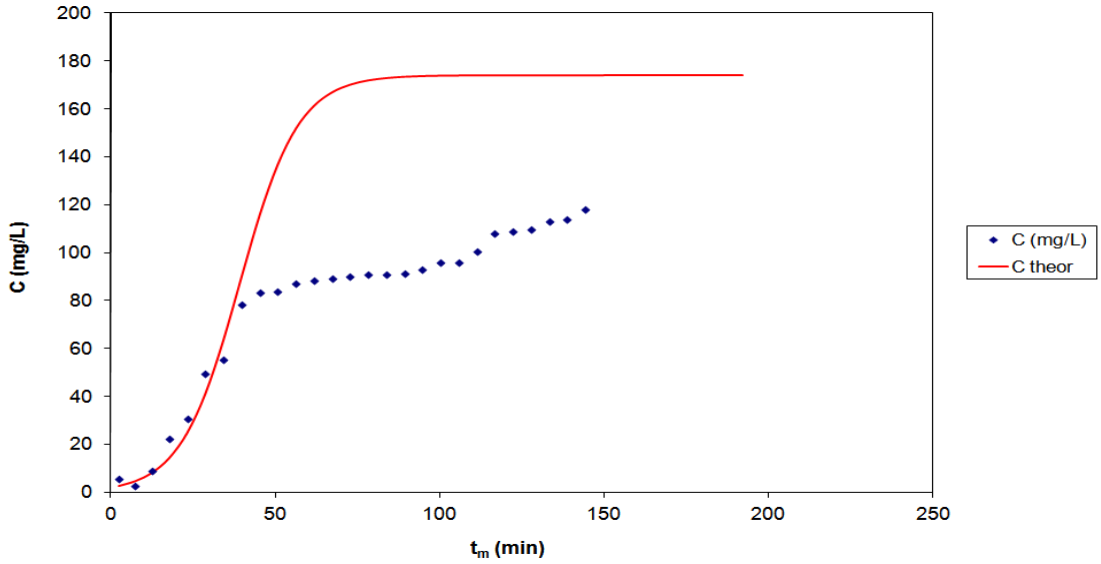


(b)

Fig. 25: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)

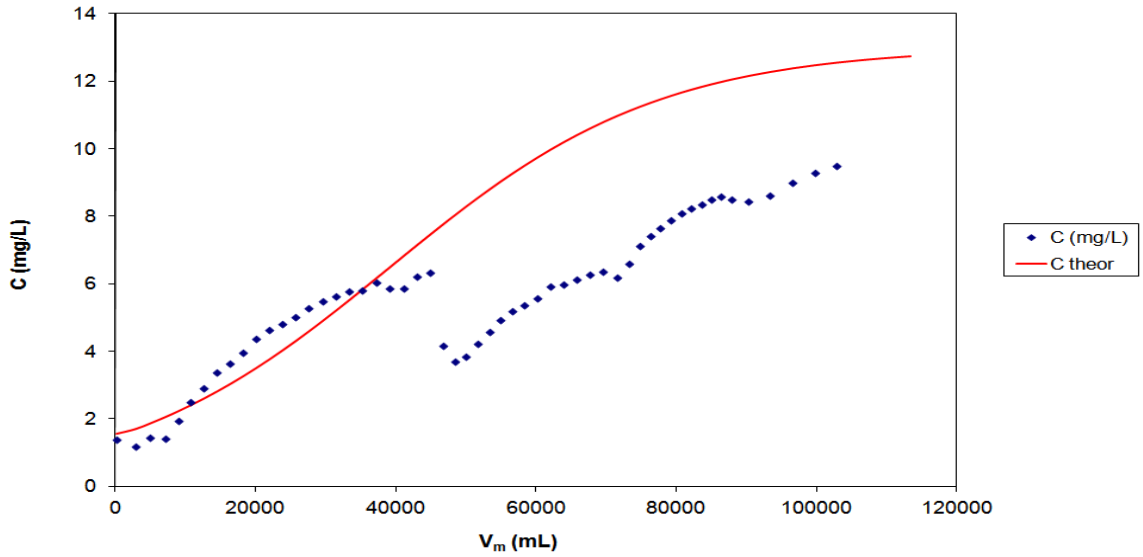


(b)

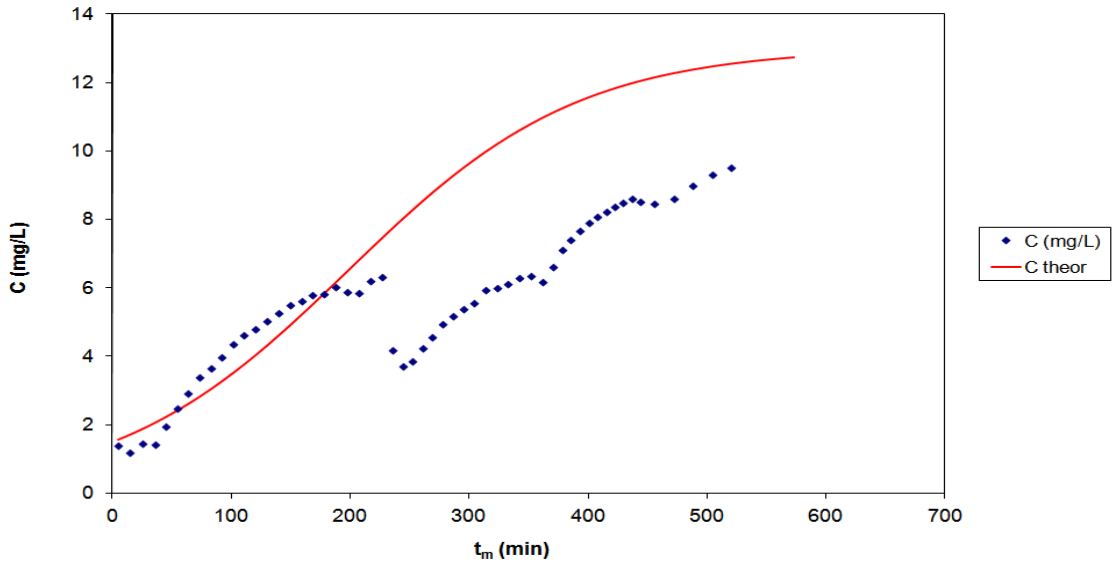
Fig. 26: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 6: Fixed- bed column systems for wheat straw

Ci	**Q (mL/min)**	**x (cm)**	**m (g)**	**N**	**K**	**R**	**qo (mg/g)**
160	20	15	4.4	-3998	0.000100	-0.9396	6.43
160	40	15	14	-863	0.000083	-0.9245	6.21
160	20	25	22.6	4053	0.000122	-0.9214	22.42
160	40	25	22.6	4053	0.000122	-0.9214	22.42

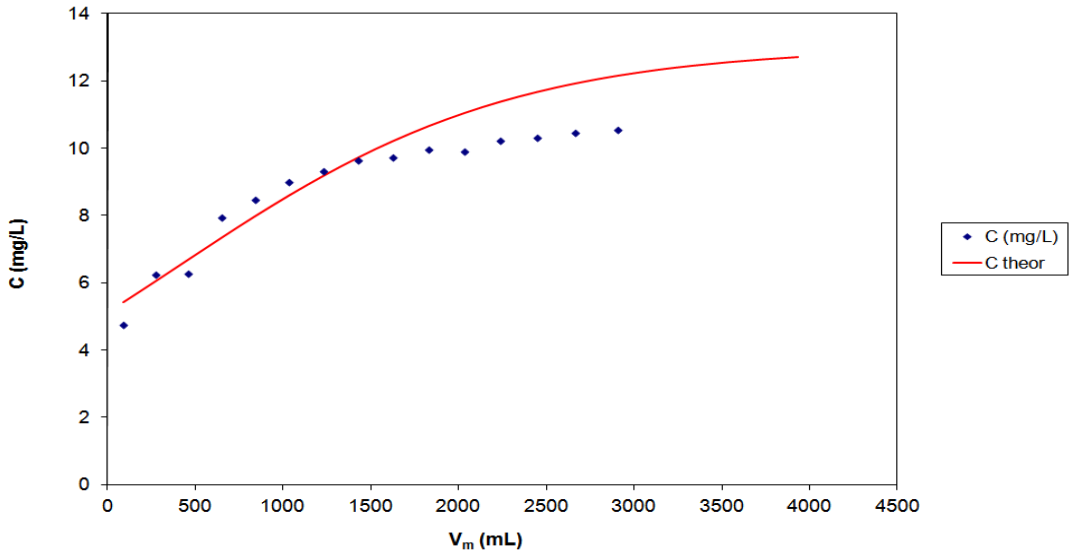


(a)

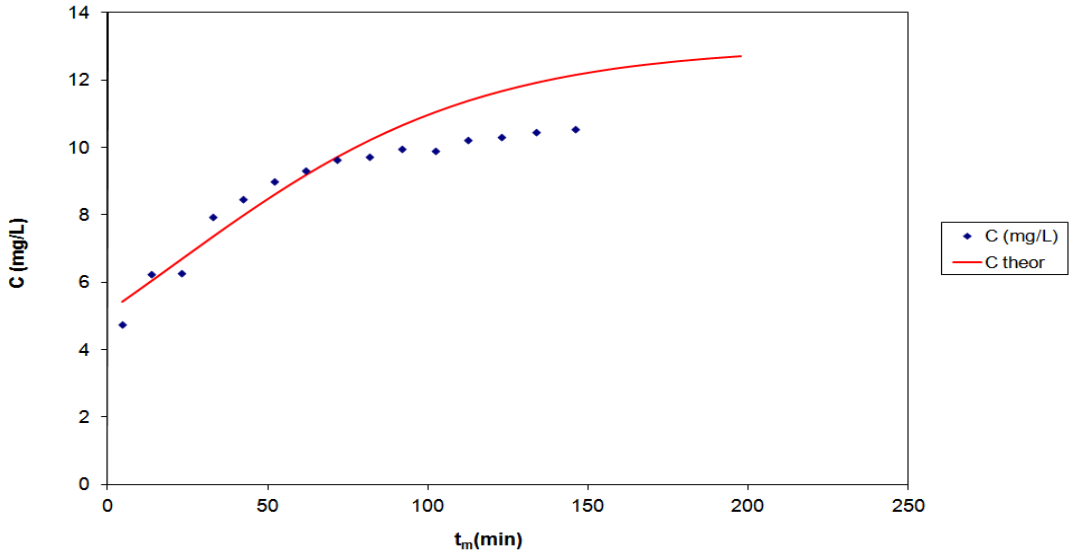


(b)

Fig. 27: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

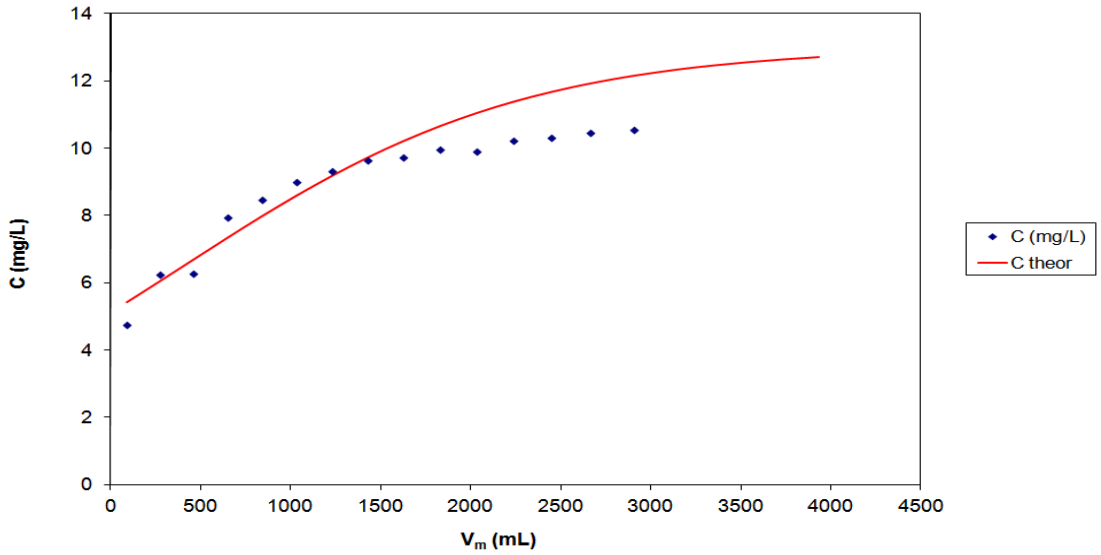


(a)

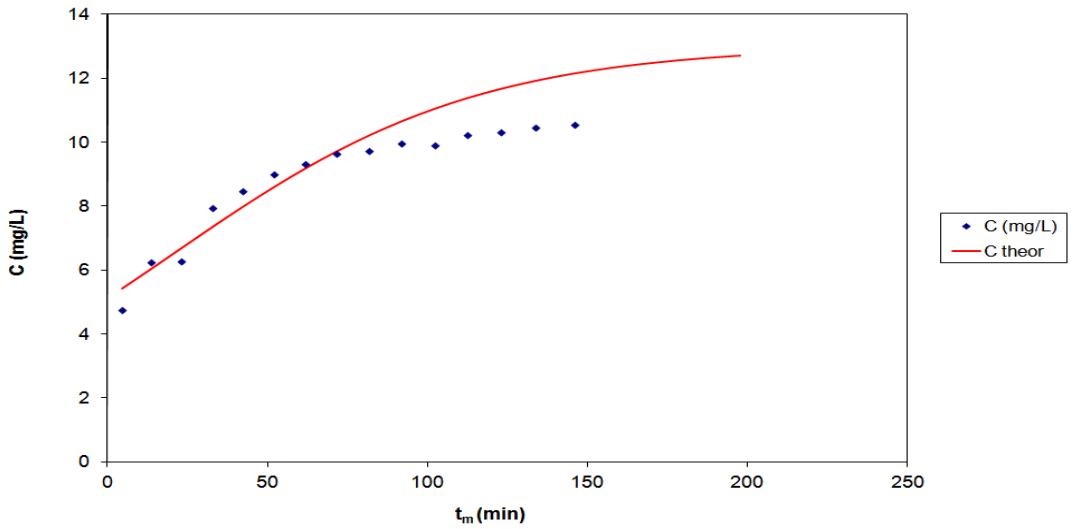


(b)

Fig. 28: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

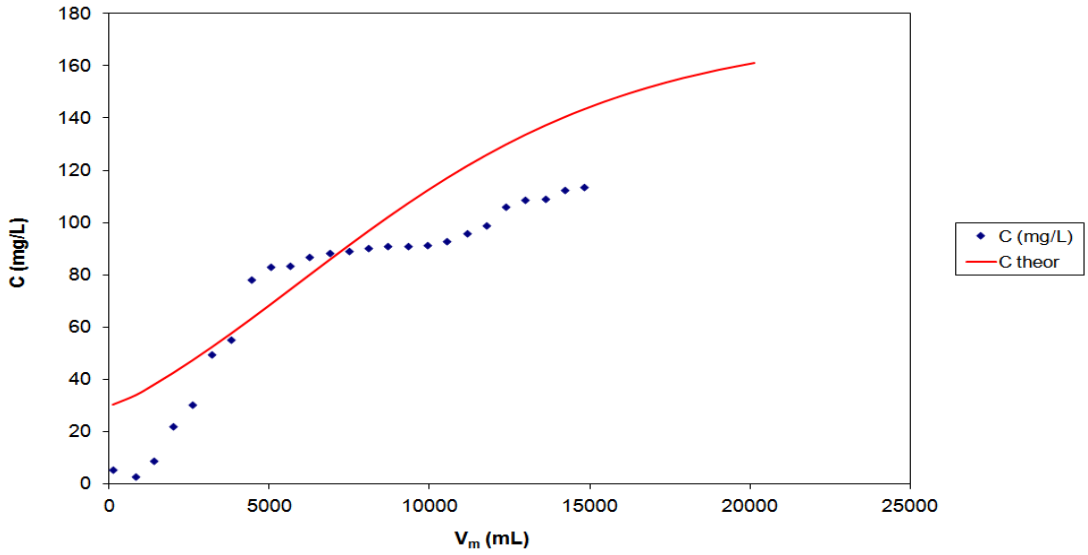


(a)

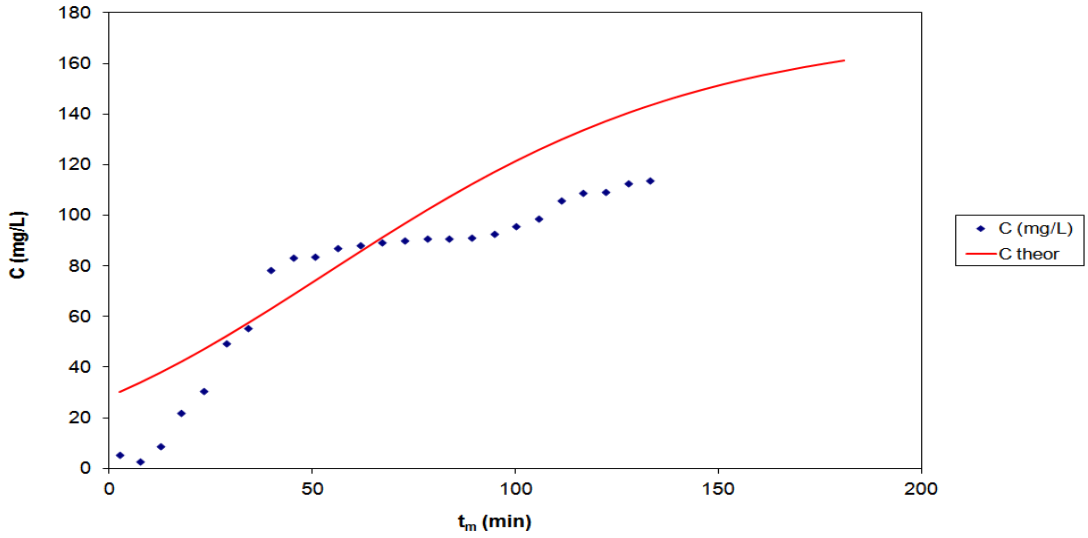


(b)

Fig. 29: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

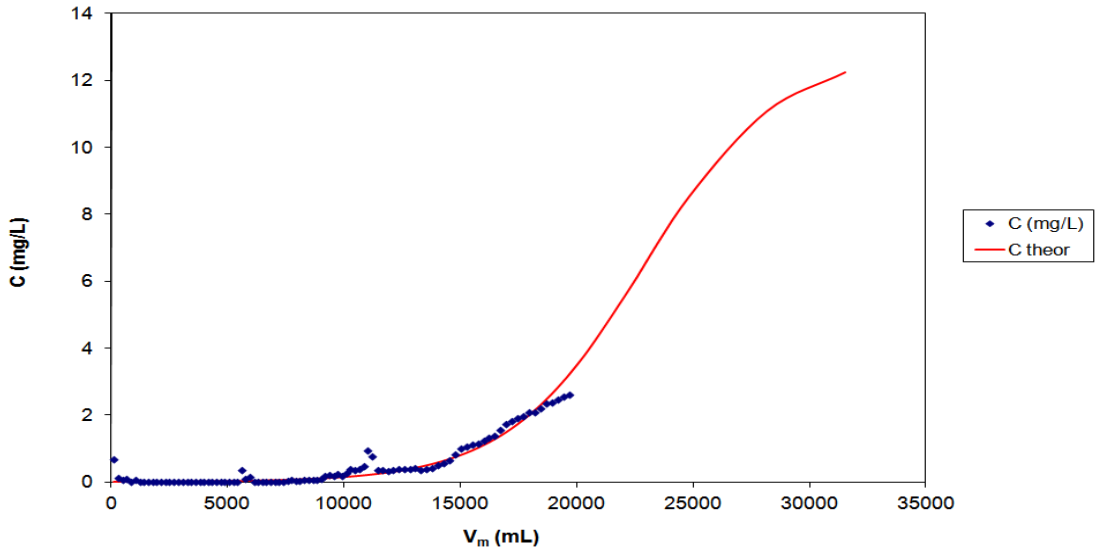


(a)

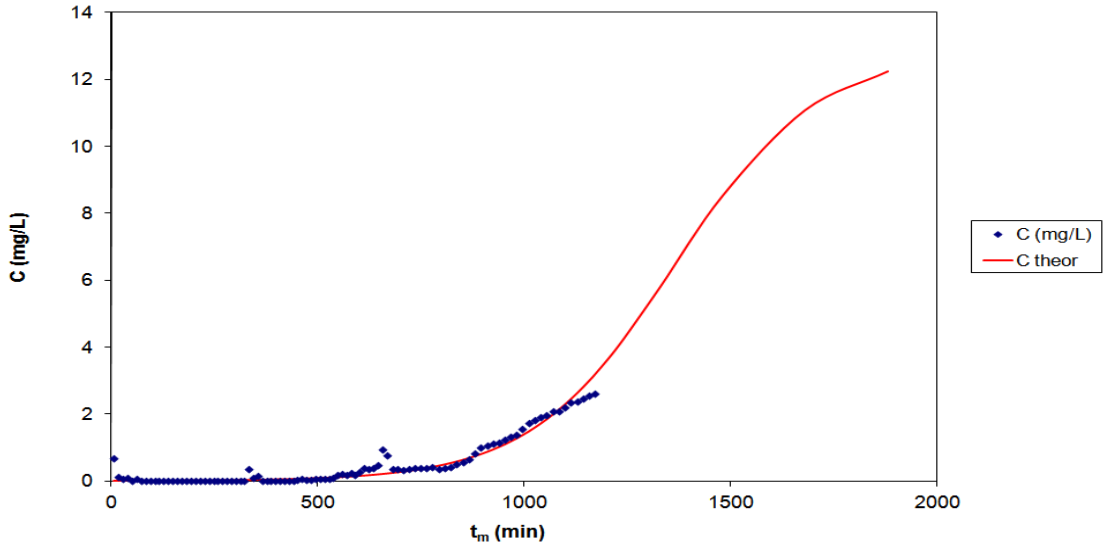


(b)

Fig. 30: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)

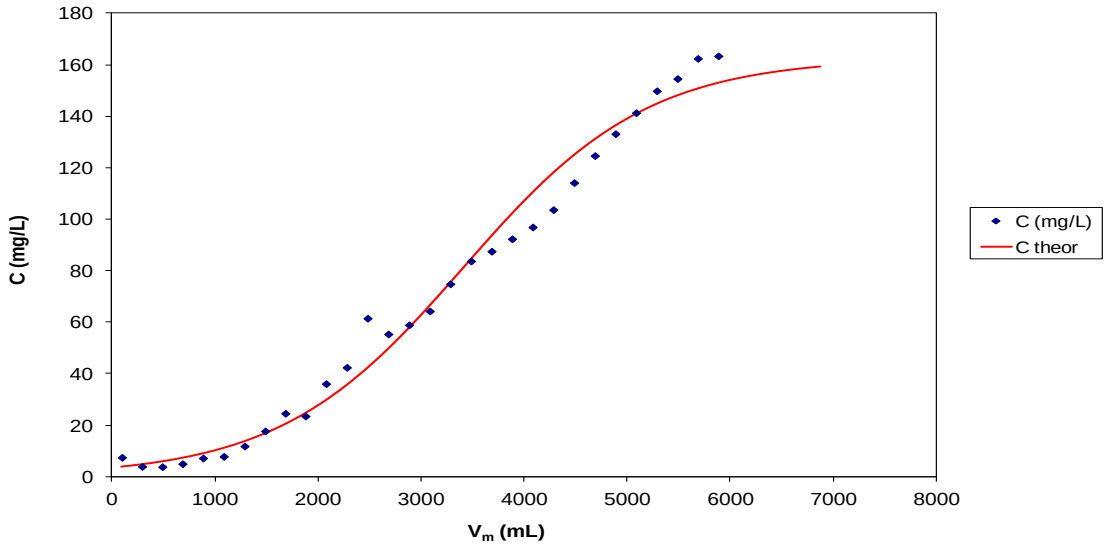


(b)

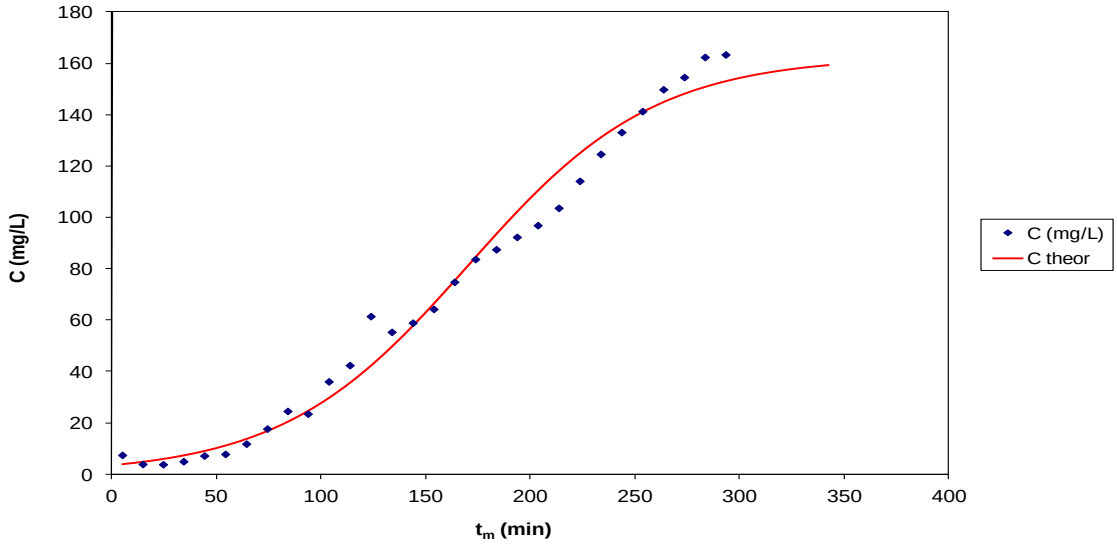
Fig. 31: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 7: Fixed-bed column systems for barley straw

Ci	**Q (mL/min)**	**x (cm)**	**m (g)**	**N**	**K**	**R**	**qo (mg/g)**
160	40	15	20	4221	0.000646	-0.9651	32.42
20	20	15	14	786	0.000793	-0.9413	6.07
20	20	15	5	72	0.001624	-0.9626	2.49
20	20	15	5	72	0.001624	-0.9626	2.49
160	40	15	20	2052	0.000115	-0.8606	30.80
20	20	25	21.96	2395	0.000450	-0.9698	10.90
160	40	15	22.6	6264	0.000578	-0.9620	24.50

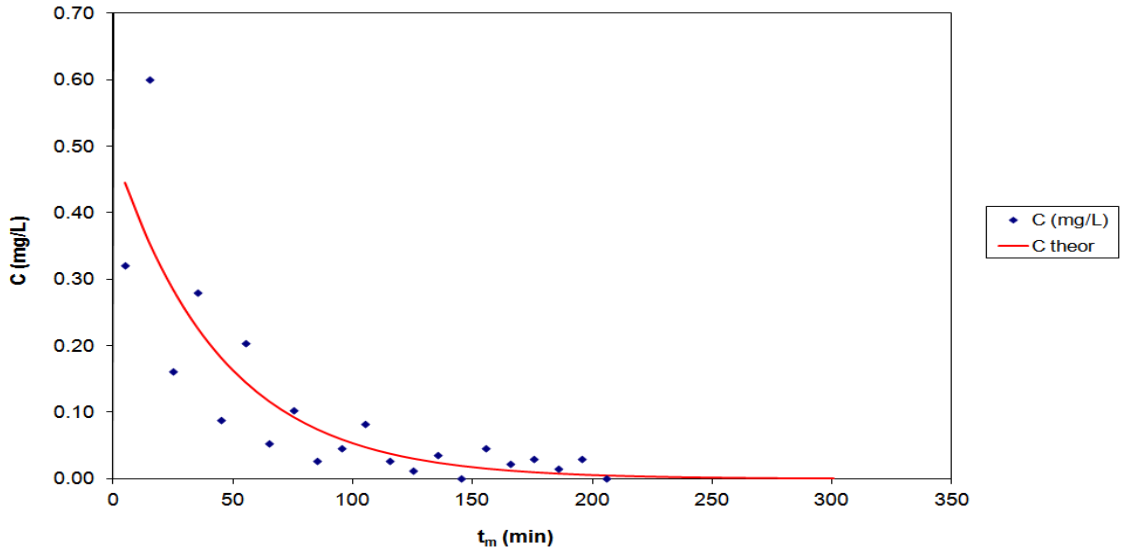


(a)

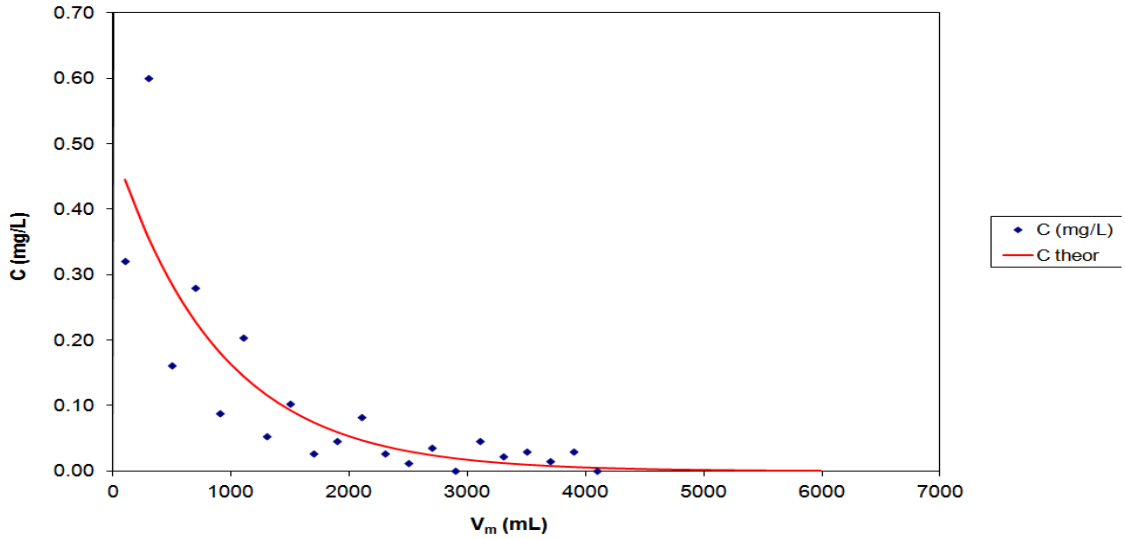


(b)

Fig. 32: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

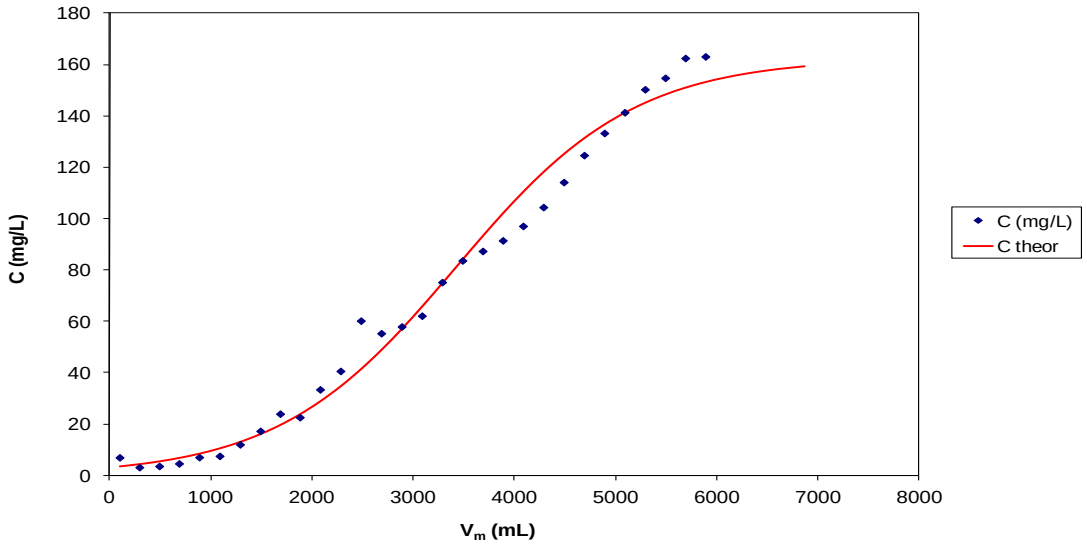


(a)

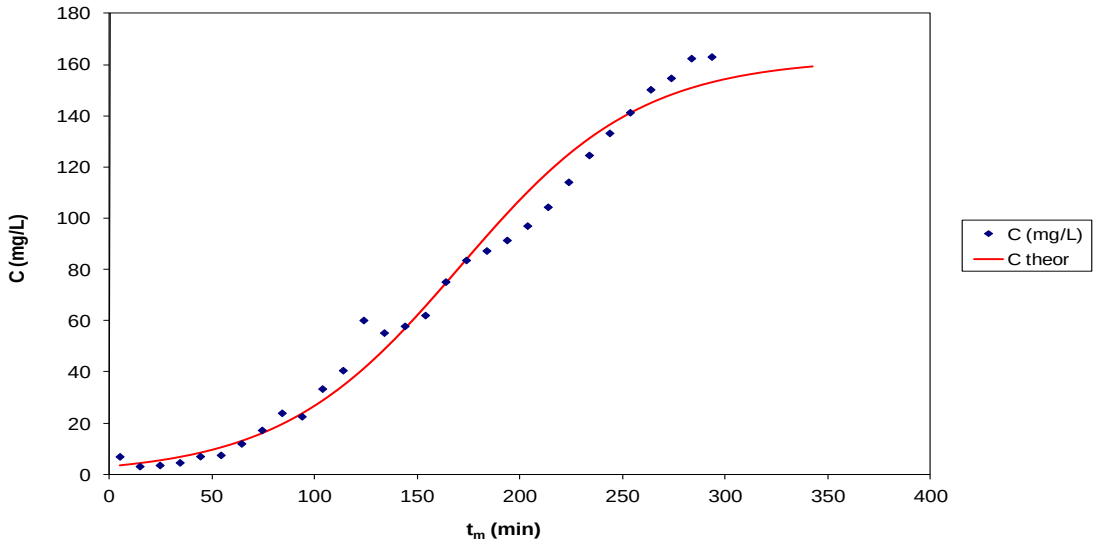


(b)

Fig. 33: Desorption of adsorbed at fixed-bed column system. Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

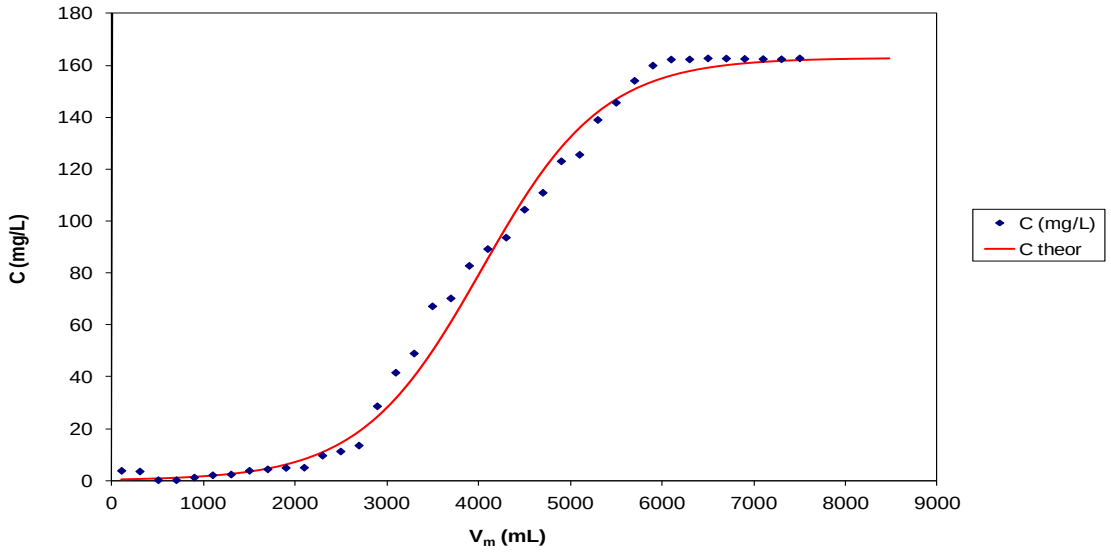


(a)

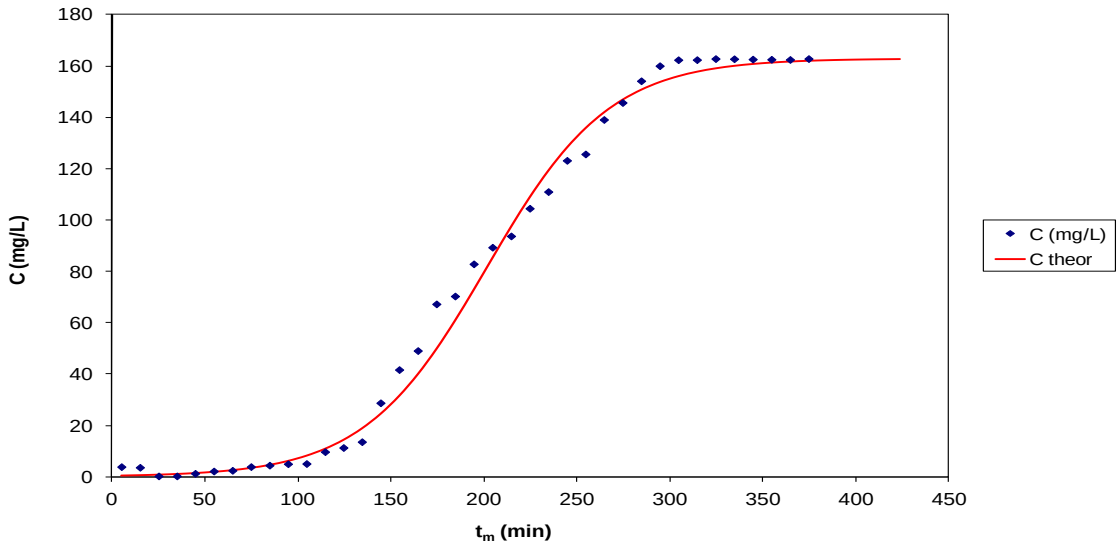


(b)

Fig. 34: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)

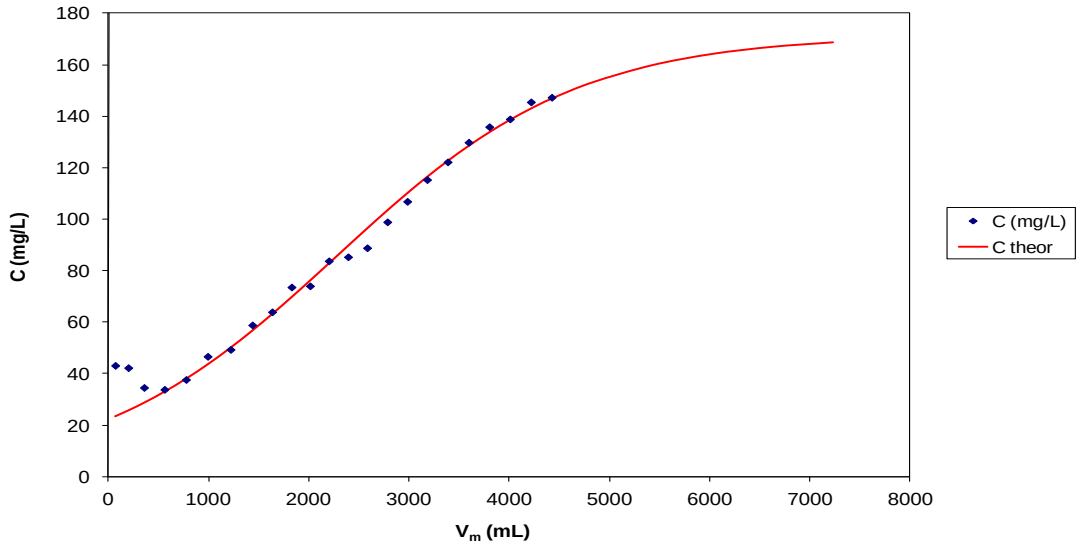


(b)

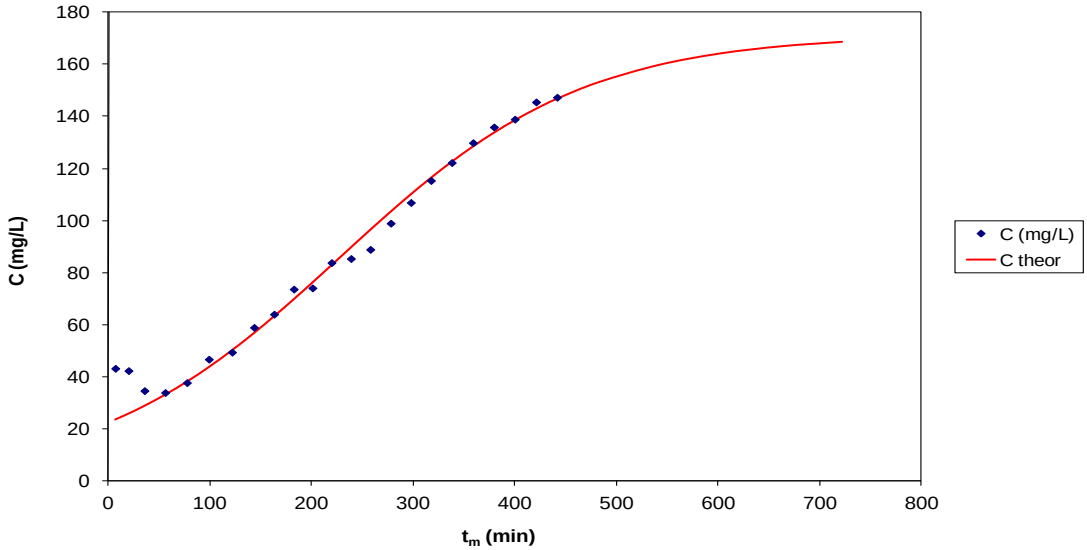
Fig. 35: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on chickpea straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 8: Fixed-bed column systems for chickpea straw

Ci	Q (mL/min)	x (cm)	m (g)	N	K	R	qo (mg/g)
160	20	15	11	7537	0.000139	-0.9829	50.43
160	20	15	11	7559	0.000140	-0.9835	50.58

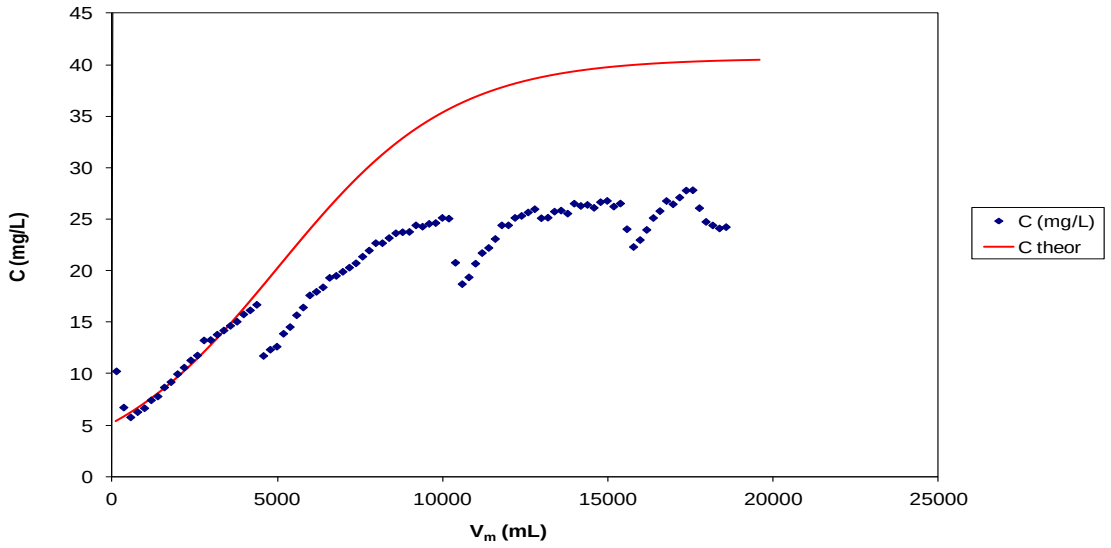


(a)

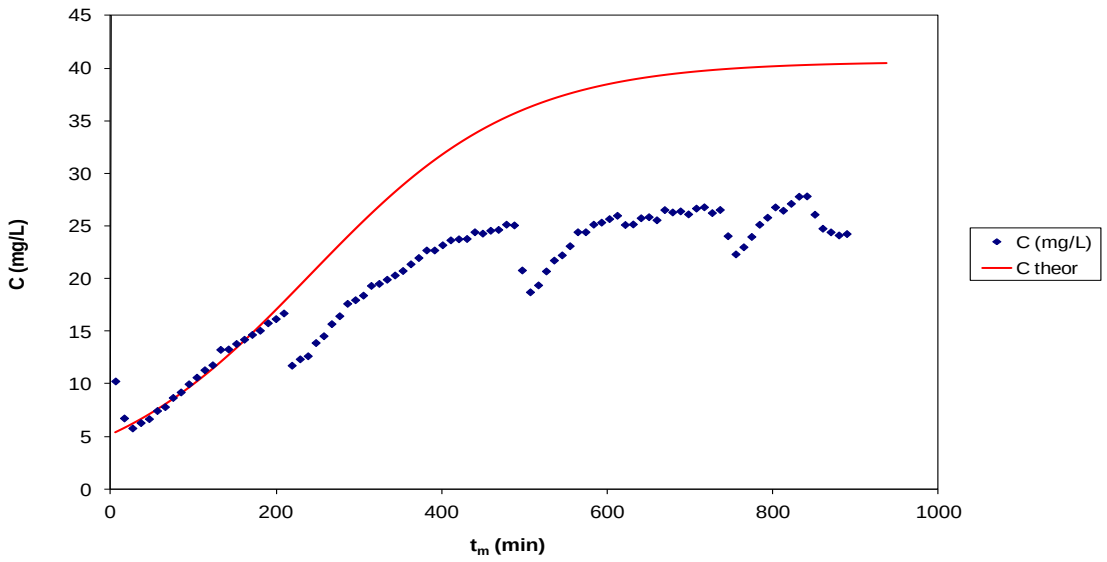


(b)

Fig. 36: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=10 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

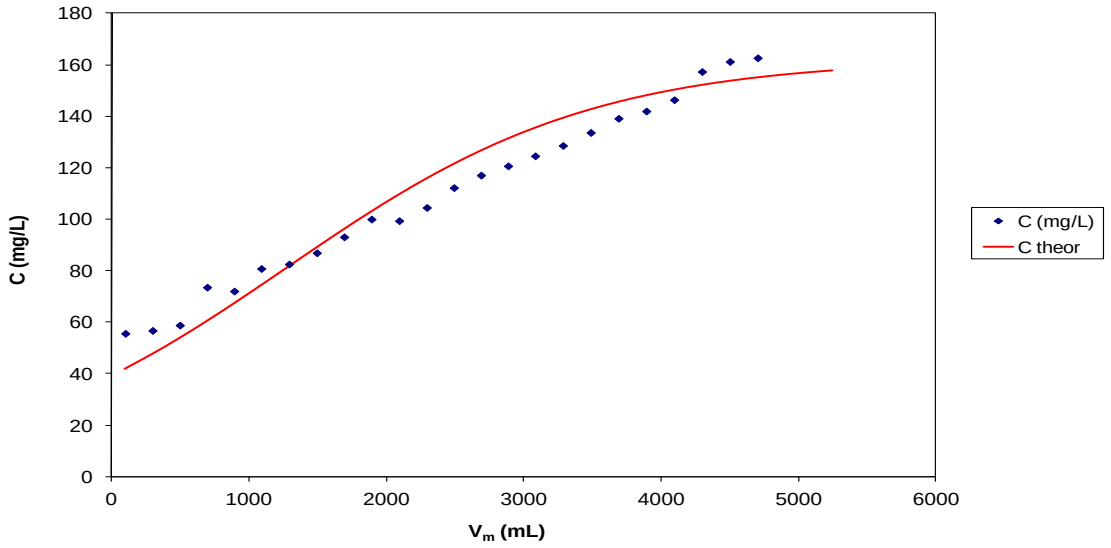


(a)

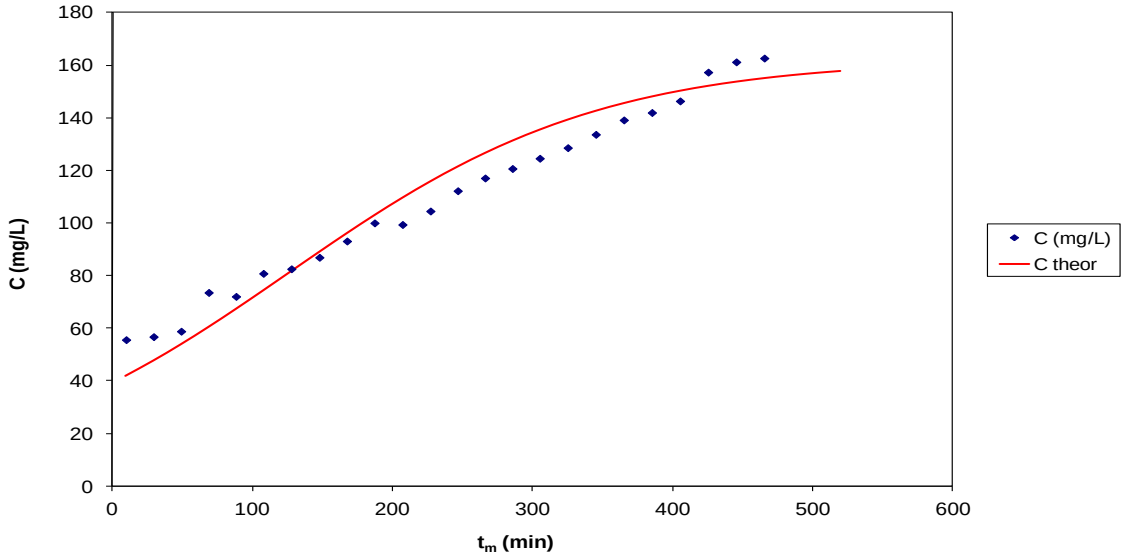


(b)

Fig. 37: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=40 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

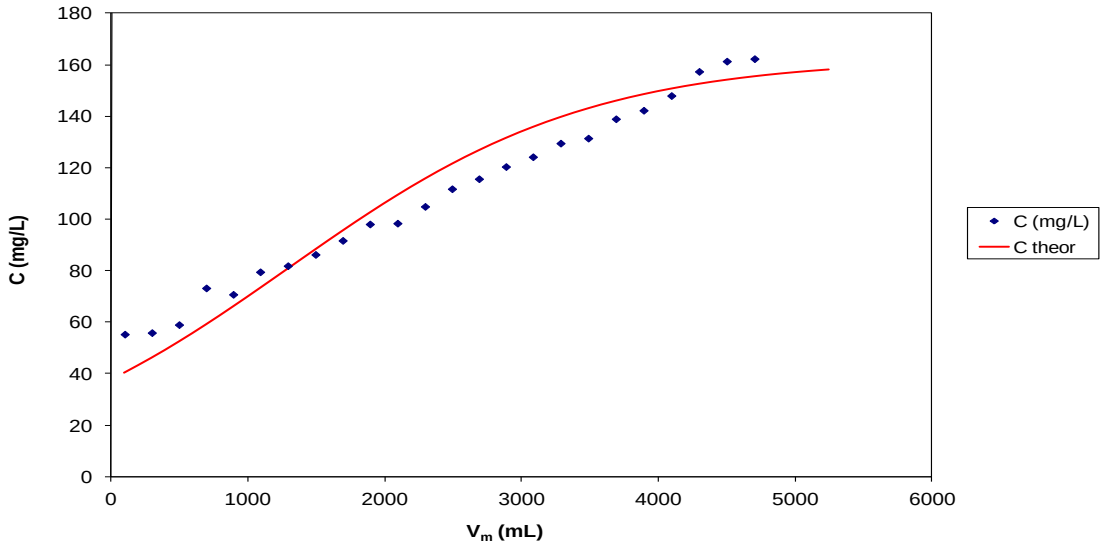


(a)

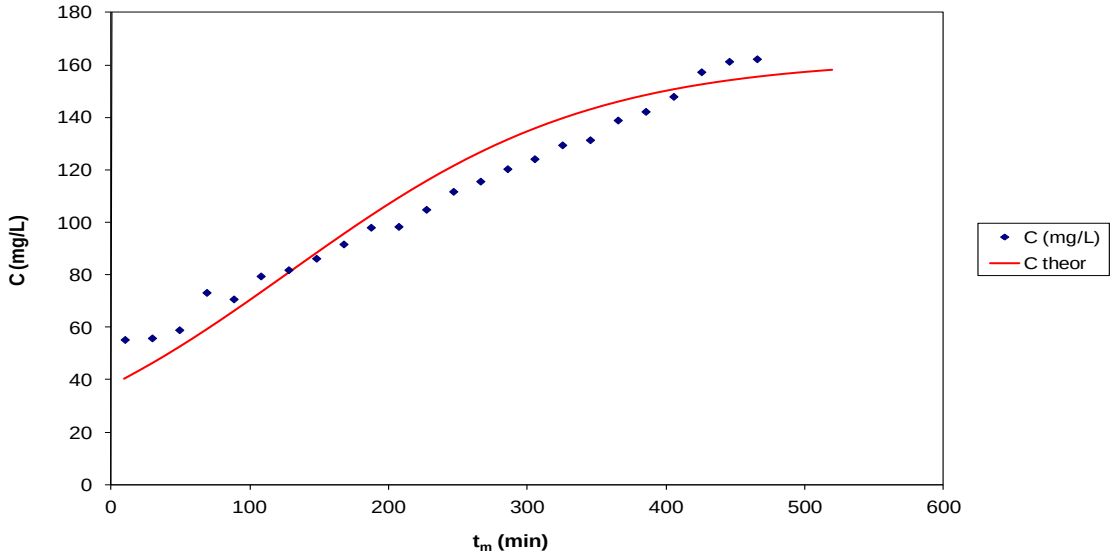


(b)

Fig. 38: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=10 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

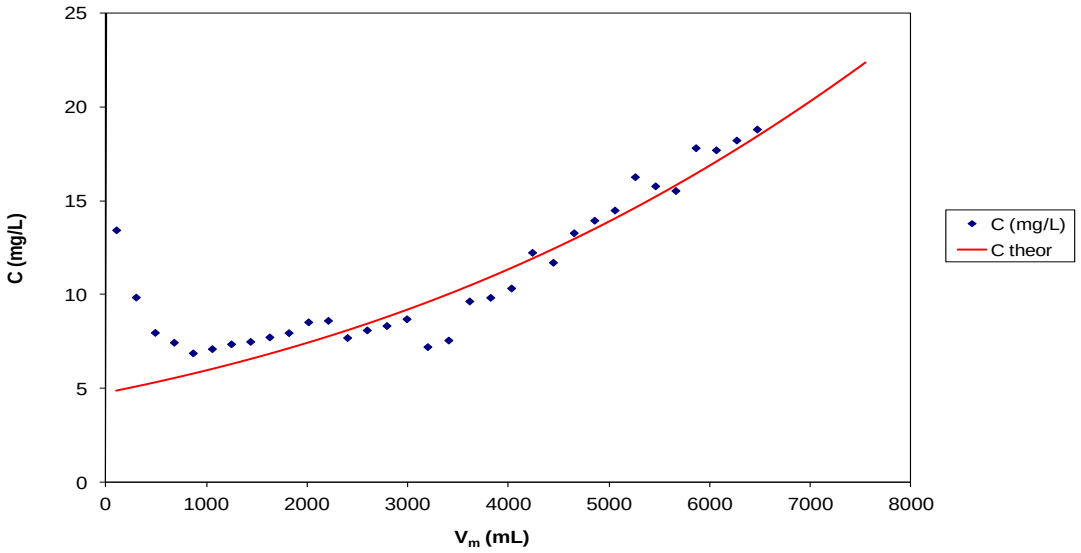


(a)

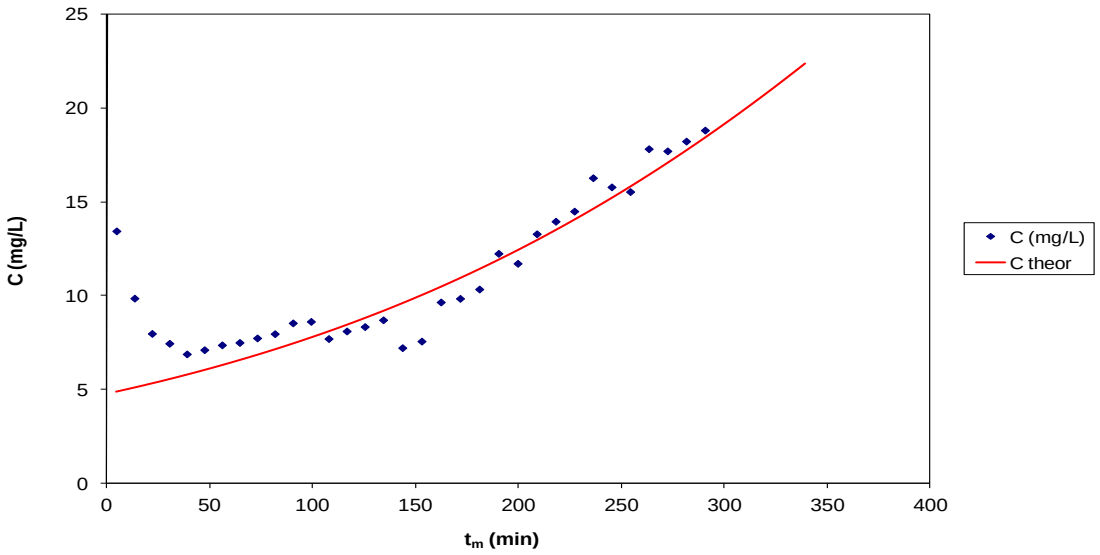


(b)

Fig. 39: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=10 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

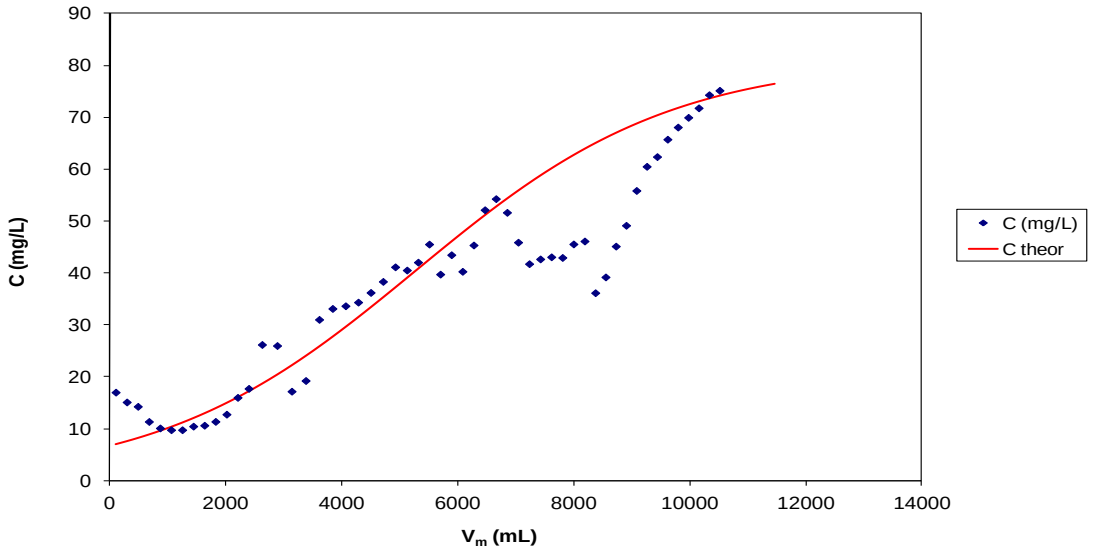


(a)

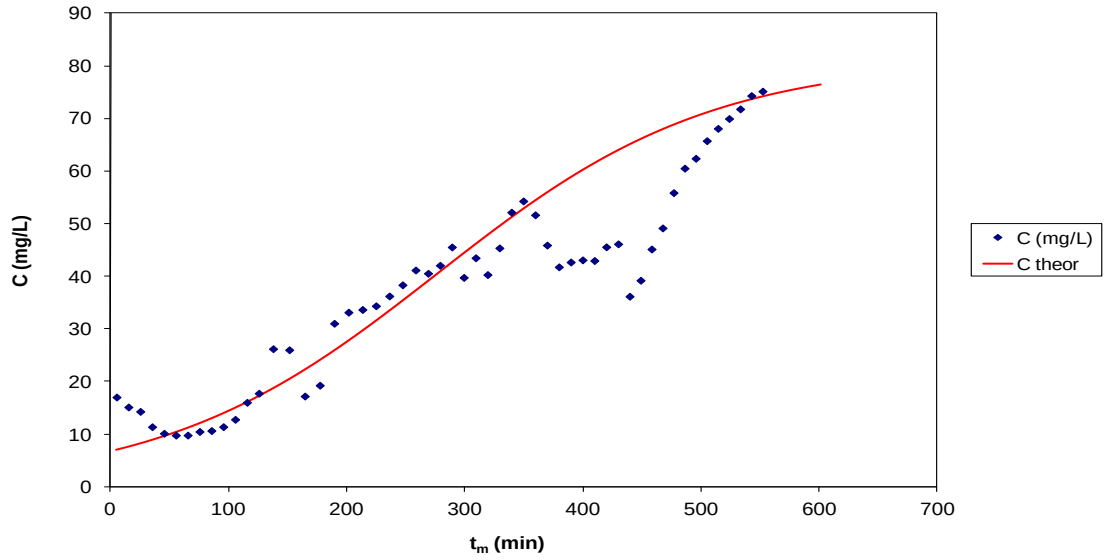


(b)

Fig. 40: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=80 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)

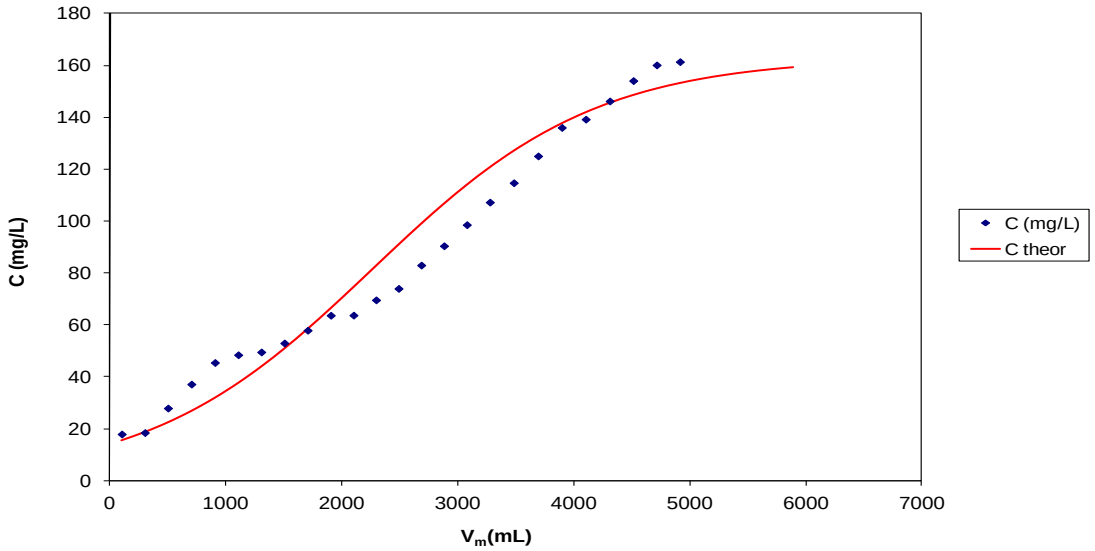


(b)

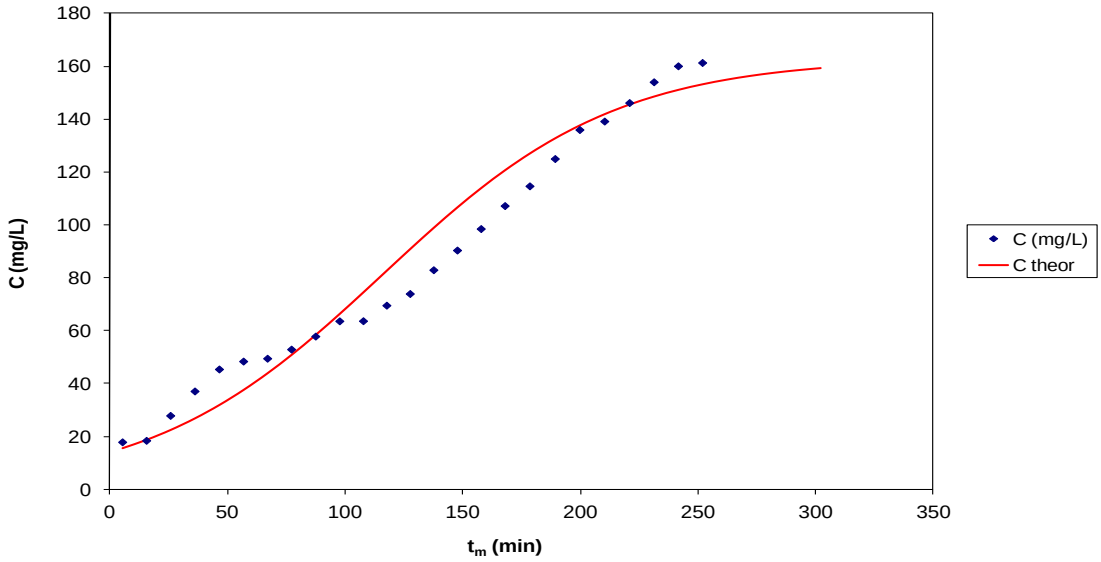
Fig. 41: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on lentil straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=80 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 9: Fixed-bed column systems for lentil straw

Ci	**Q (mL/min)**	**x (cm)**	**m (g)**	**N**	**K**	**R**	**qo (mg/g)**
160	10	15	9.03	5310	0.00004	-0.9971	43.99
40	20	15	9	2771	0.00019	-0.9901	22.66
160	10	15	9.03	2822	0.00005	-0.9122	23.00
160	10	15	9.03	2871	0.00005	-0.9086	23.40
80	20	25	15	7666	0.00006	-0.9487	62.69
80	20	25	15	3491	0.00010	-0.9588	31.24

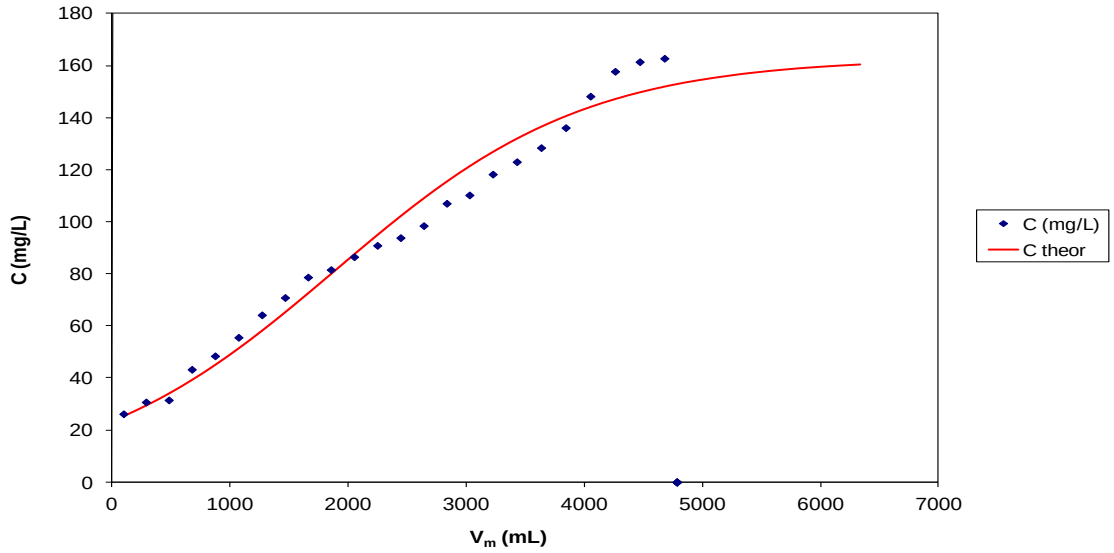


(a)

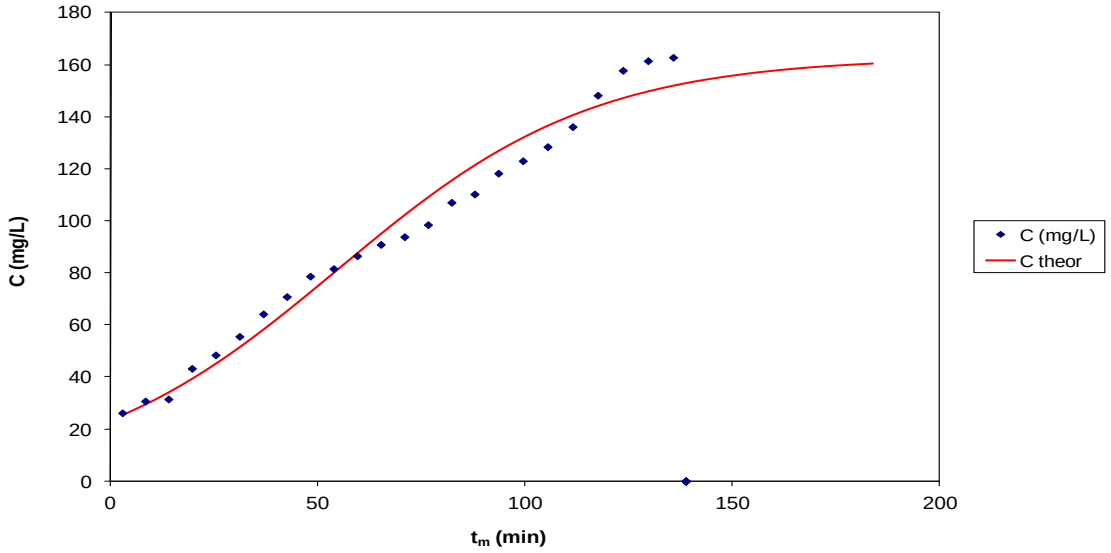


(b)

Fig. 42: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on algal biomass; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)

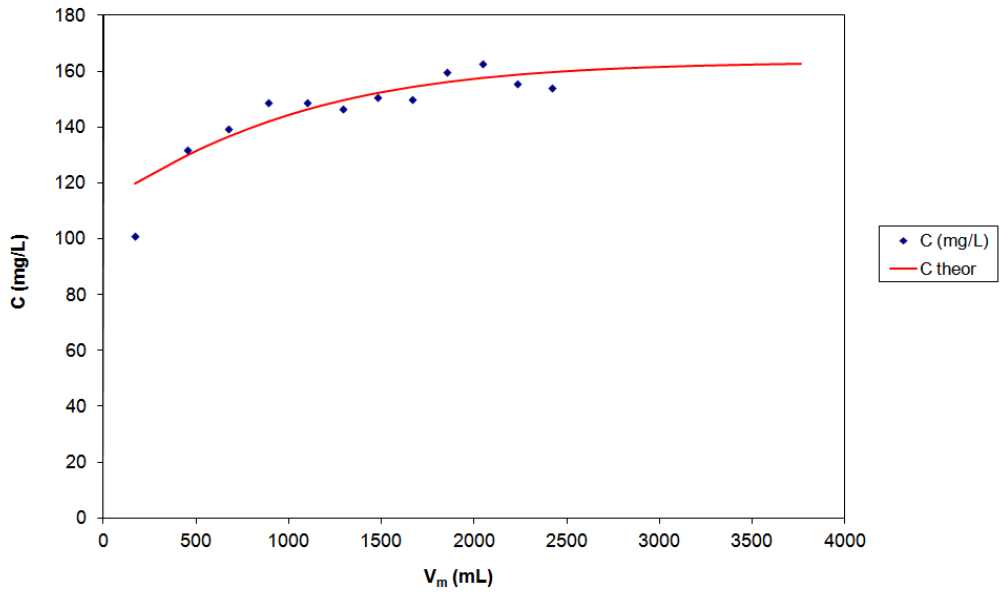


(b)

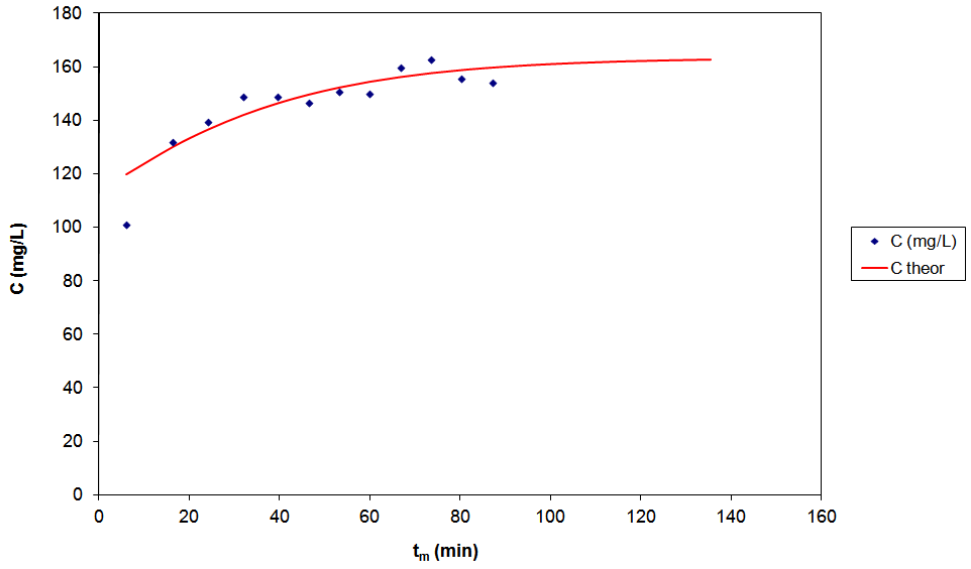
Fig. 43: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on algal biomass; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 10: Fixed-bed column systems for algal biomass

Ci	Q (mL/min)	x (cm)	m (g)	N	K	R	qo (mg/g)
160	20	15	17	5017	0.000124	-0.9548	22.76
160	40	25	28	2509	0.000200	-0.9649	11.81

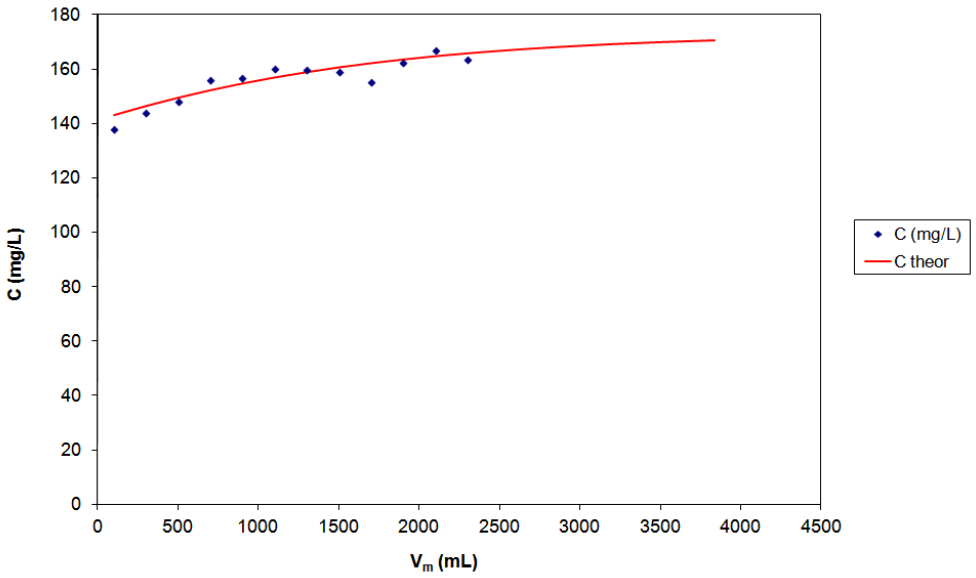


(a)

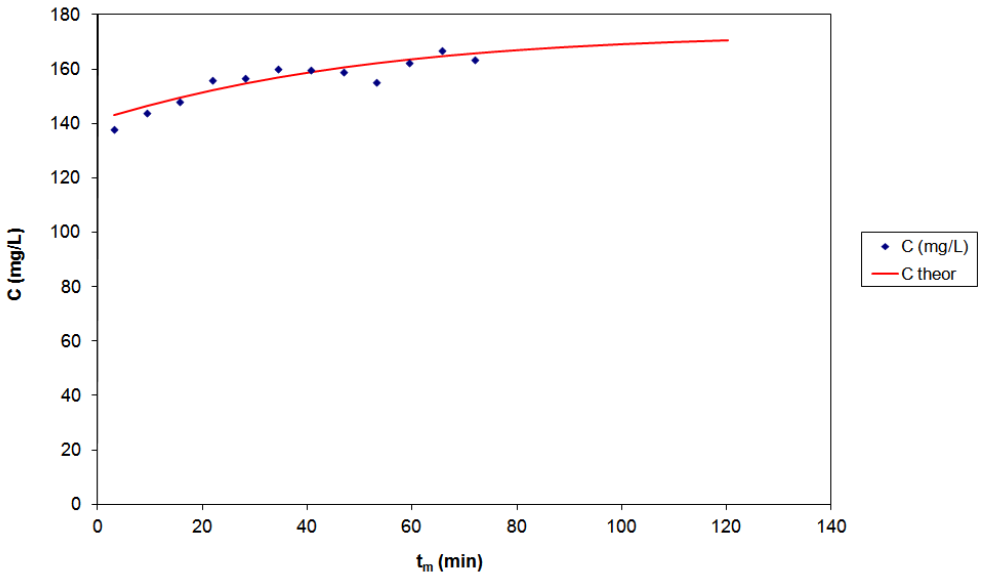


(b)

Fig. 44: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on woodchips; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

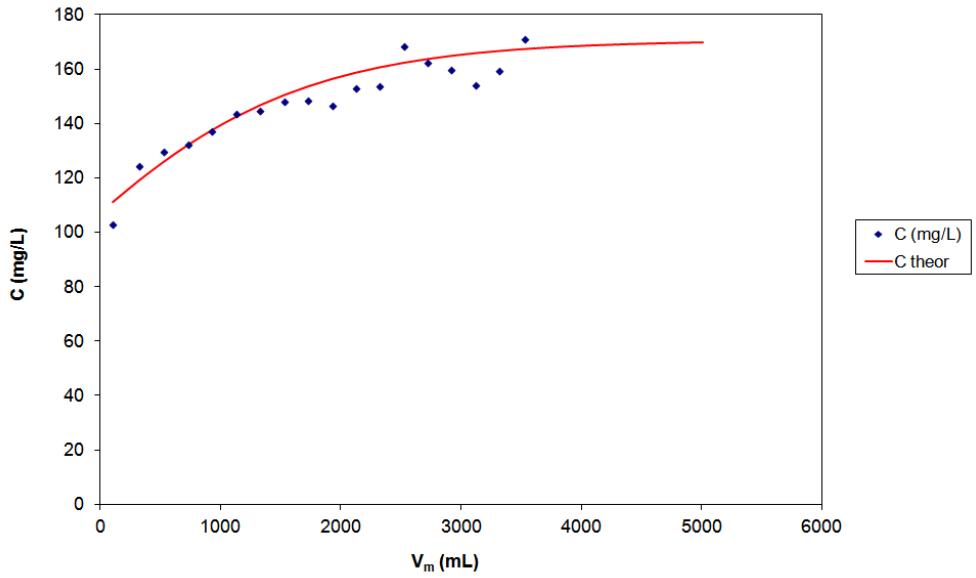


(a)

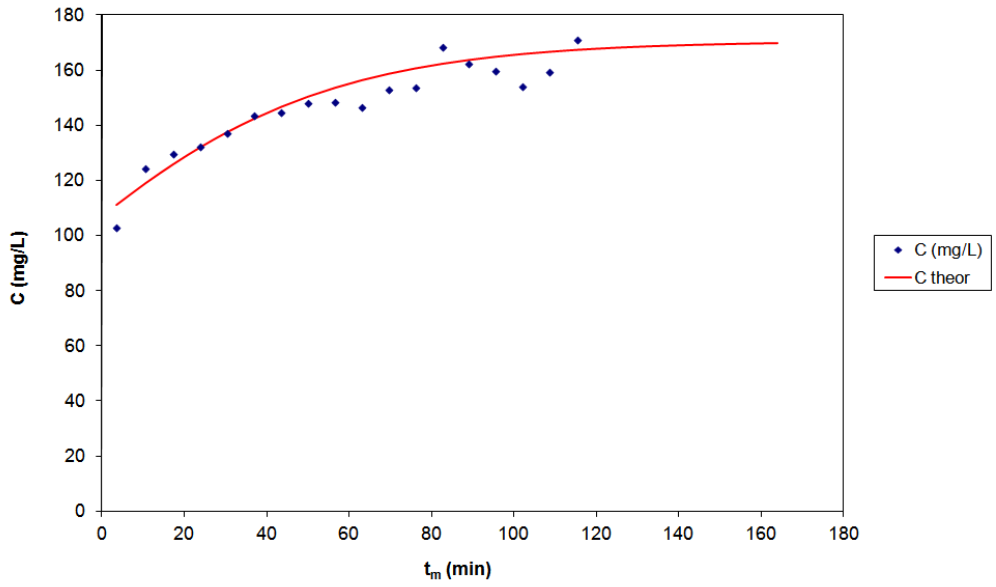


(b)

Fig. 45: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on woodchips; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.



(a)



(b)

Fig. 46: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on woodchips; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

Table 11: Fixed-bed column systems for woodchips

Ci	Q (mL/min)	x (cm)	m (g)	N	K	R	qo (mg/g)
160	20	15	6.5	-1463	0.000208	-0.7523	6.51
160	20	15	8.6	-4920	0.000131	-0.9360	4.84
160	40	25	14.6	-1240	0.000175	-0.9599	5.90

3.3.1. Effect of initial concentration

The effects of initial Methylene Blue (MB) concentration have been investigated at 40-160 g L^{-1}, respectively. The bed height was 15 cm and the temperature was 23 ^{o}C. The flow rate was fixed at 20 mL min^{-1} and the pH of MB solution was 8. The breakthrough curves were plotted in Figures according to the Bohart and Adams model.

3.3.2. Effect of flow rate

Flow rate is one of the most important characteristics in evaluating sorbents for continuous treatment of dyes effluents on an industrial scale [30]. The effect of flow rate in the fixed bed column, packed with biomass, was investigated varying the flow rate from 10–40 mL min^{-1} with bed depths held constant at 15 cm. The pH was 8. The influent MB concentration in the feed was 165 mg L^{-1}. The adsorption capacity *N* was higher at lower flow rate values.

This could be explained by the fact that at lower flow rate, the residence of the adsorbate was longer and hence the adsorbent got more time to bind with the dye efficiently [31]. In other words if the residence time of the solution in the column is not large enough for the adsorption equilibrium to be reached at the given flow rate, the dye solution leaves the column before the equilibrium occurs. It was observed that the adsorbent got saturated easily at higher flow rates. The MB uptake decreased with increase in flow rate. A decrease in flow rate increased the breakthrough time. The breakthrough curve was saturated earlier at higher flow rates because the front of the adsorption zone quickly reached the top of the column. In contrast, lower flow rate and longer contact time, resulted in a shallow adsorption zone [32].

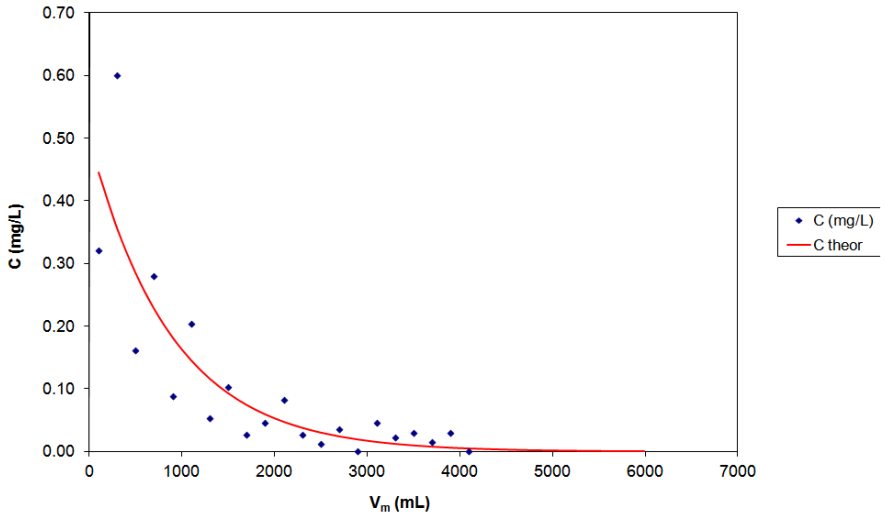
3.3.3. Effect of bed height

In order to find the effect of bed height on the breakthrough curve, the adsorbate MB solution (initial MB concentration 165 mg L^{-1}, pH 8) was passed through the adsorption column at a flow rate 70 mL min^{-1} by varying the bed height.

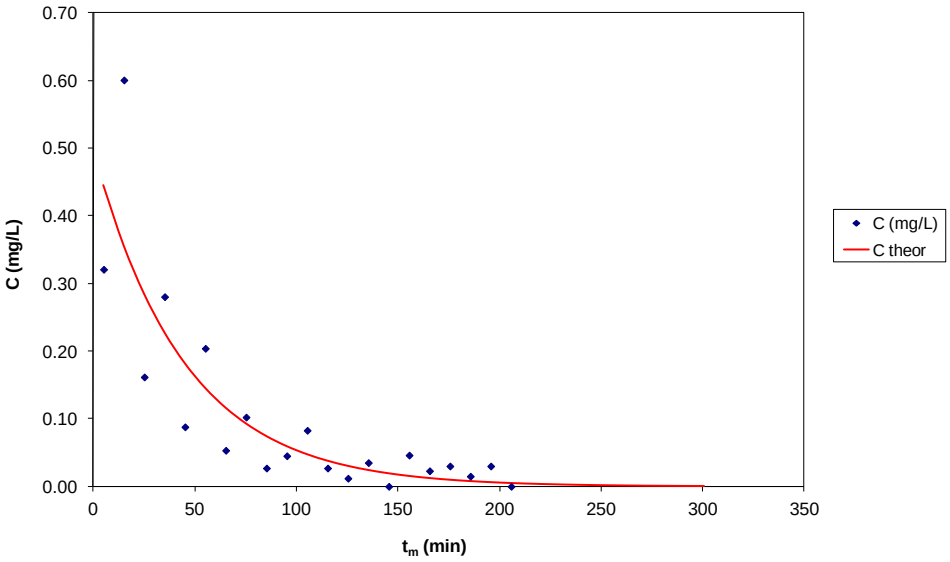
The results showed that the shape and gradient of the breakthrough curve was slightly different with the variation in the bed depth. The concentration of MB in the effluent rapidly increased after the breakthrough point. The lower bed depth (15 cm) gets saturated earlier than the higher bed depth (25 cm).

Fig. 49: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15 and 25cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

4. Desorption results

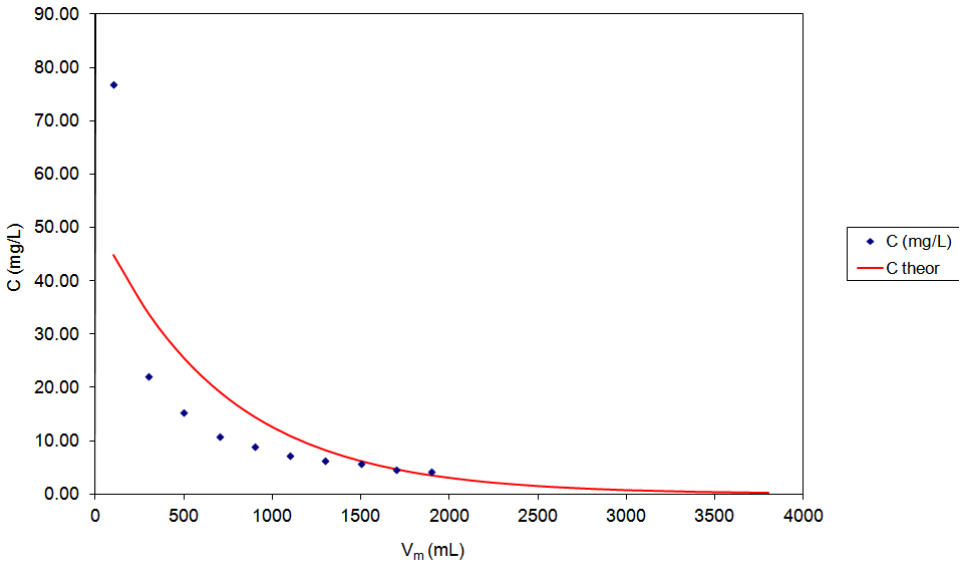


(a)

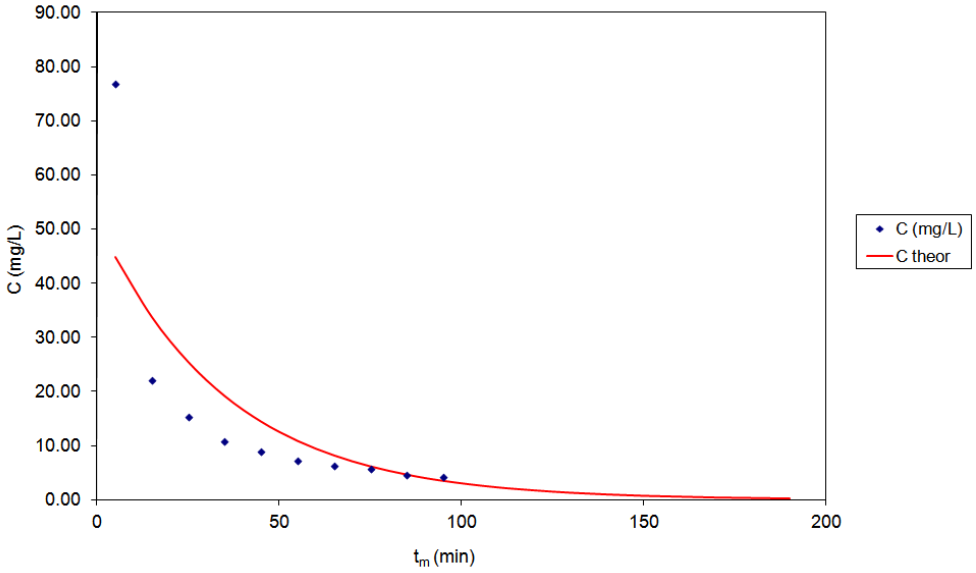


(b)

Fig. 47: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption from chickpeas straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; x=15cm, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

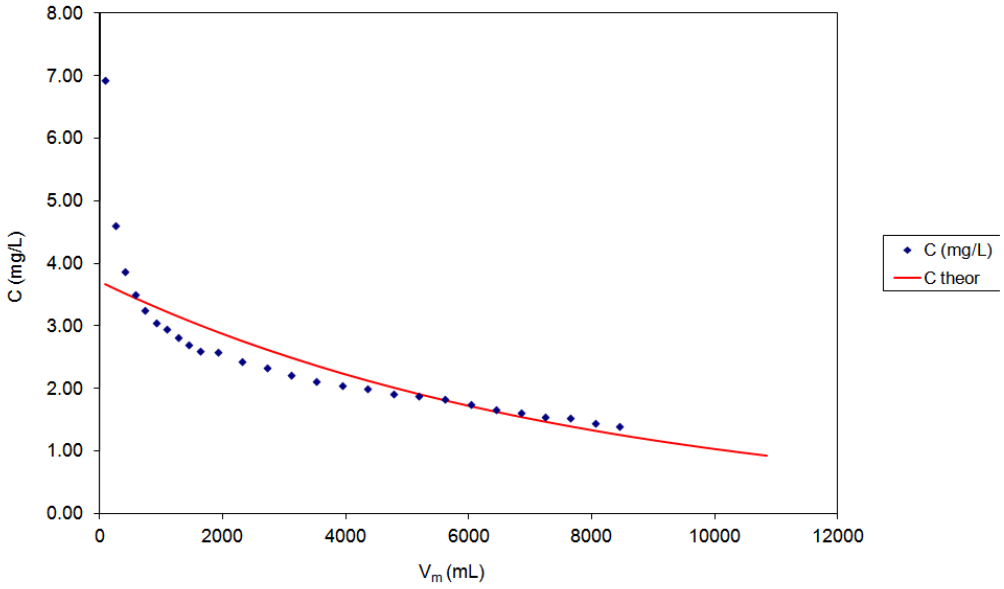


(a)

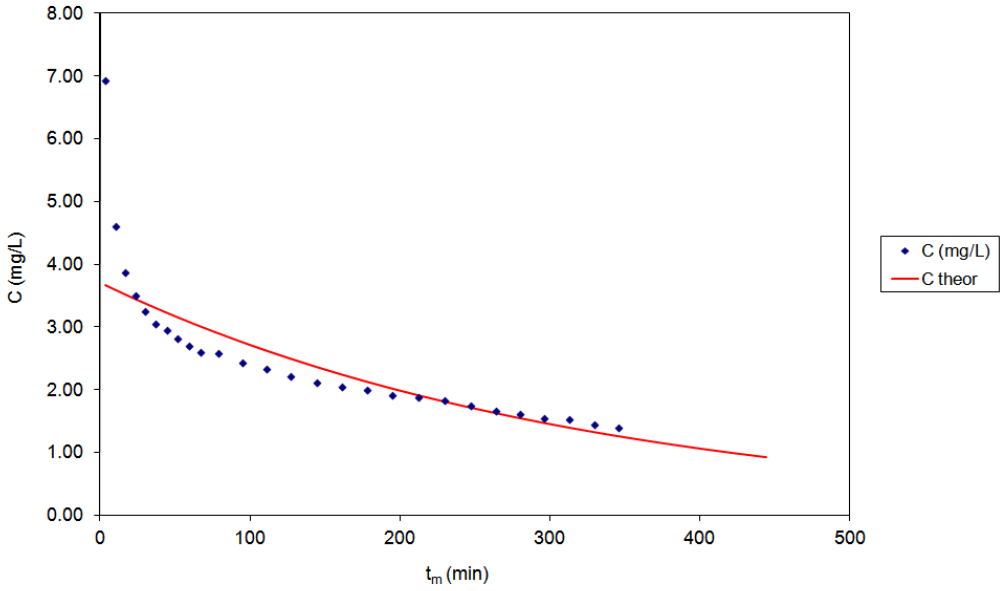


(b)

Fig. 48: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on wheat straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; x=15cm, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

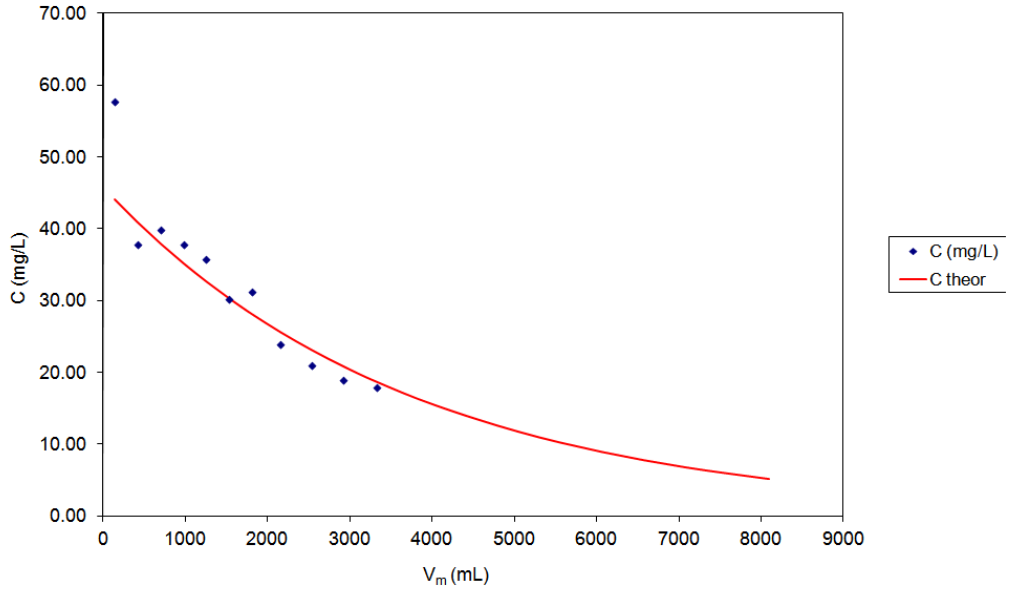


(a)

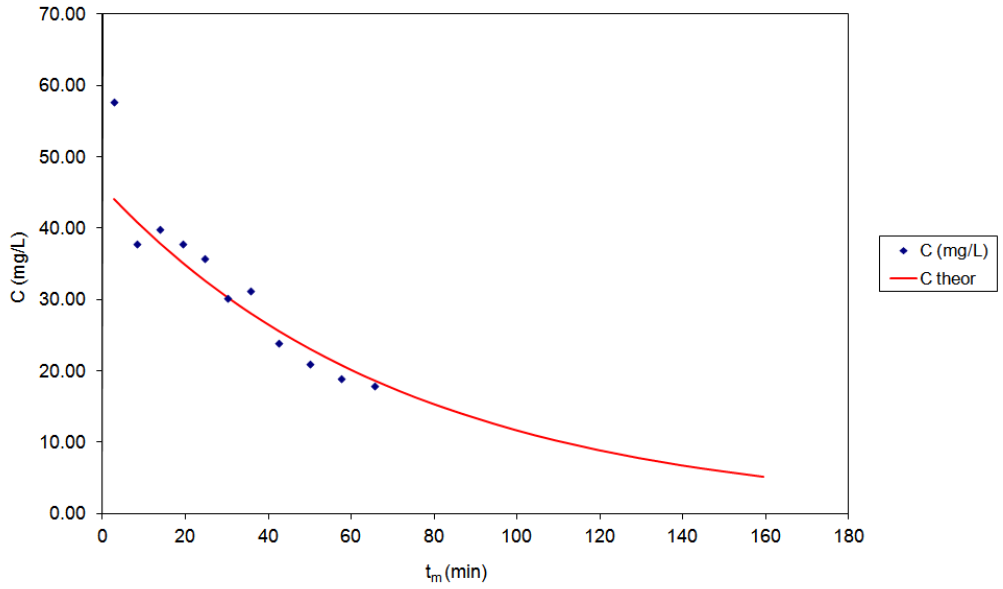


(b)

Fig. 49: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; x=15cm, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).

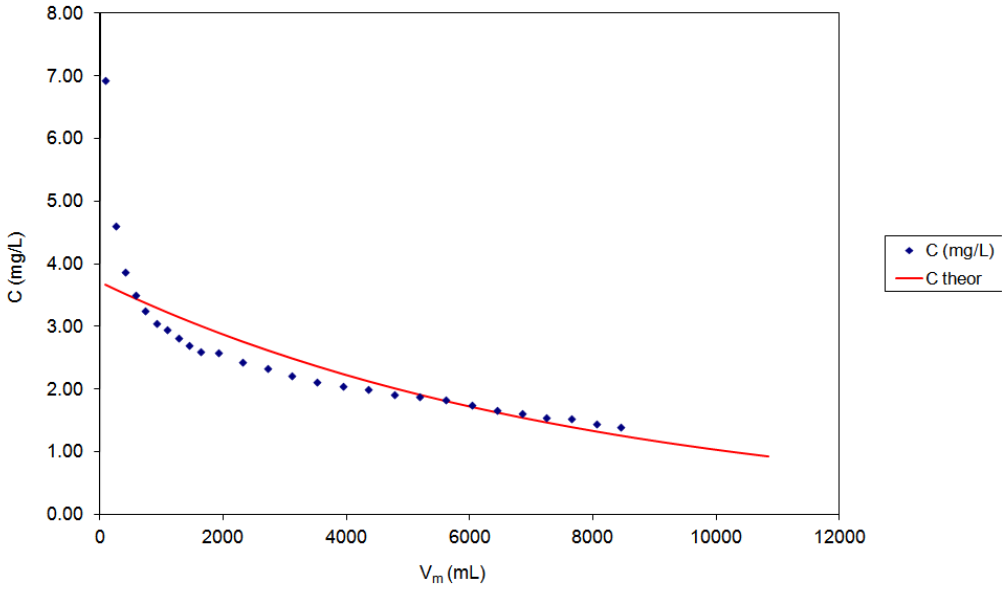


(a)

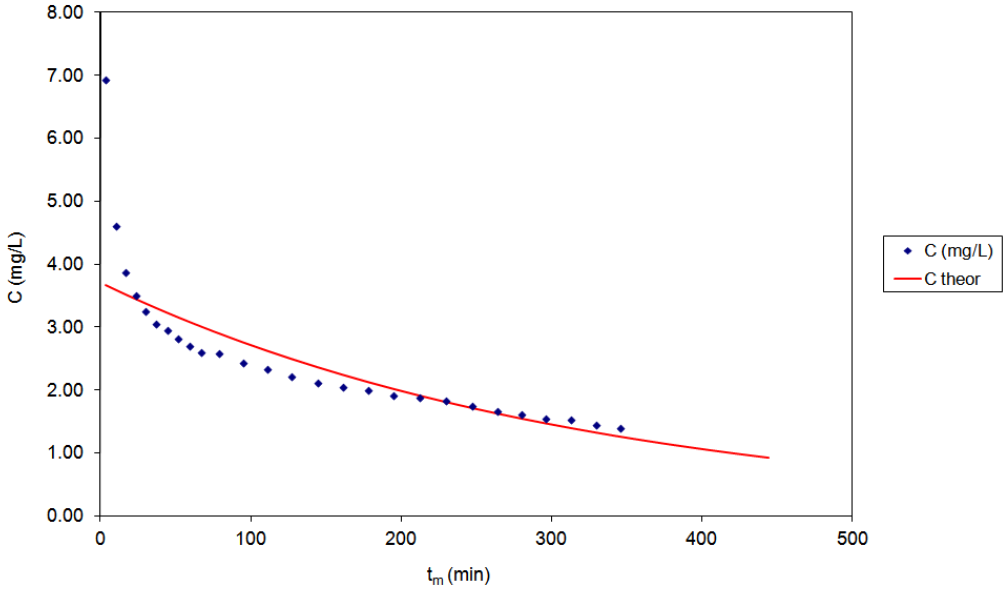


(b)

Fig. 50: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; x=15cm, Q=40 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model).



(a)



(b)

Fig. 51: Column experimental data and theoretical curves of MB desorption on barley straw; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the desorption time; x=15cm, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); repeatability.

5. References

[1] J.M. Lee, J. Shi, R.A. Venditti, H. Jameel, Autohydrolysis pretreatment of Coastal Bermuda grass for increased enzyme hydrolysis, Biores. Techn., 100 (24) (2009), pp. 6434–6441

[2] D. Nabarlatz, A. Ebringerová, D. Montané, Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides, Carbohyd. Polym., 69 (1) (2007), pp. 20–28

[3] A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, The role of straw in the removal of unwanted materials from water, J. Hazard. Mater., B95 (2002), pp. 137–152

[4] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review Biores. Technol., 97 (9) (2006), pp. 1061–1085

[5] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal–A review, J. Env. Manag., 90 (2009), pp. 2313–2342

[6] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review, Cr. Rev. Env. Sc. Techn., 39 (2009), pp. 783–842

[7] A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, J. Hazard. Mater., 167 (2009), pp. 1–9

[8] M. Rafatullaha, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater., 177 (1–3) (2010), pp. 70–80

[9] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J. Hazard. Mater., B114(1–3) (2004), pp. 167–174

[10] P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Biores. Technol., 72 (2000), pp. 219–226

[11] F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J., 148 (2–3) (2009), pp. 459–472

[12] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J. Hazard. Mater., 149 (1) (2007), pp. 8–17

[13] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, J. Hazard. Mater., 135 (1–3) (2006), pp. 264–273

[14] B.G.P. Kumar, L.R. Miranda, M. Velan, Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (Hevea brasiliensis) using different activation methods, J. Hazard. Mater., 126 (1–3) (2005), pp. 63–70

[15] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, Biores. Technol., 88 (2) (2003), pp. 143–152

[16] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., B92 (2002), pp. 263–274

[17] G.O. El-Sayed, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, Desalination, 272 (2011), pp. 225–232

[18] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption, Biores. Technol., 85 (2002), pp. 119–124

[19] V.K. Garg, R. Gupta, A.-B. Yadav, R. Kumar, Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust, Biores. Technol., 89 (2003), pp. 121–124

[20] X.Y. Shi, B. Xiao, X.Y. Yang, X.P. Zhou, J.F. Li, Batch study of dye removal from aqueous solutions by adsorption on NaOH-treated firry sawdust, Fres. Env. Bull., 16 (12A) (2007), pp. 1583–1587

[21] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, Biores. Technol., 98 (6) (2007), pp. 1208–1217

[22] T. Robinson G. Mcmullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresour. Technol. 77 (2001) pp. 247–255

[23] J.T. Sparado, M.H. Gold, V. Renganathan, Degradation of azo dyes by lignin degrading fungus *Penicillium chrysosporium*, Appl. Environ. Microbiol. 58 (1992) pp. 2397–2401

[24]G. Mastrangelo, U. Fedeli, E. Fadda, G. Mila, J. Lange, Epidermiologic evidences of cancer risk in textile industry workers: a review and update, Toxicol. Industr. Health 18 (2002) pp.171-181

[25]J. Song, W. Zou, Y. Bian, F. Su, R. Han, Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, Desalination 265 (2011) pp.119–125

[26]H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, Chem. Eng. J. 172 (2011) pp.326–334

[27] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO_2: Effect of operational parameters, J. Hazard. Mater. 153 (2008) p. 1235

[28]G. Ciardelli, L. Corsi and M. Marcucci, Membrane seperation for watewater reuse in the textile industry, Resour. Conserv. Recycl., 31 (2001) pp.189-197

[29] H. Tang, L. Yin, H. Lu, Synthesis, Conformations and Cell-Penetrating Properties, Biomacromolecules, 13 (2012) p. 2609

[30]F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[31] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater. 177 (2010) pp. 70–80

[32]A. M. El-Sayed, V. Mitchell, L-A. Manning, L. Cole, and D.M. Suckling, New sex pheromone blend for the lightbrown apple moth, Epiphyas postvittana, J. Chem. Ecol., 37 (2011) pp. 640-646

[33]S. Altenor, M.C. Ncibi, E. Emmanuel, S. Gaspard, Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga Turbinaria turbinata and its derived carbonaceous materials for water treatment application, Biochem. Eng. J. l 67 (2012) pp. 35– 44

[34]T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, Colloids and Surf. B: Biointerfaces. 90 (2012) pp. 197– 203

[35]Z.A. Al-Anber, M.A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N.M. Omari, Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies, Desalination 276 (2011) pp. 169–174

[36] M. Malekbala, S. Hosseini, S.K. Yazdi, S. Masoudi Soltani, The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, Chem. Eng. Res. Des. 90 (2012) pp.704–712

[37]S.K. Theydan, M.J. Ahmed, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, J. Anal. Appl. Pyrol. 97 (2012) pp. 116–122

[38]M.J. Ahmed, S.K. Dhedanb, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibr. 317 (2012) pp. 9–14

[39]W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, J. Hazard. Mater.152 (2008) pp. 1073–1081

[40]A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. J. Hazard. Mater. 175 (2010) pp. 779–788

[41]M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. Se-Jin, D.S. Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, J. Hazard. Mater. 176 (2010) pp. 820–828

[42]G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solutions with untreated biomass as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, Chem. Eng. J. (2012) pp. 189– 190, 148– 159

[43]H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische, Chemie.57 (1906) pp. 385-471

[44]I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem.Soc. 38 (1916) pp. 2221-2295

[45] R. Sips, Structure of a catalyst surface, J. Chem. Phys.16 (1948) pp.490-495

[46]S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24 (1898) pp.1-39

[47]Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, Sep. Purif. Methods. 29 (2000) pp. 189-232

[48]W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) pp.31–60

[49]G. Bohart, E.N. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) pp. 523–544

[50]R.M. Clark, Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, J. Am. Wat. Works Assoc. 79 (1987) pp. 33-37

[51] M. Zhao, J.R. Duncan, R.P. Van Hille, Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*, Water Res. 33 (1999) pp. 516–1522

[52] E.Malkoc, Y.Nuhoglu, Cr (VI) adsorption bywaste acorn of Quercus Ithaburensis in fixed beds: prediction of breakthrough curves, Y. abali, Chem. Eng. J. 119 (2006) pp. 61–68

[53] V. Vinodhini, Nilanjana Das,Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. Desalination 264 (2010) pp. 9–14

[54]F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[55]F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

Part II: Brine treated biomass

Program THALIS: INOVBIOMASS: "Development of new material from waste biomass for hydrocarbons adsorption in aquatic environments"

Workpackage WP 5. Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the behavior of the novel adsorbent in aquatic solutions and colloidal suspensions of hydrocarbons, salts and dyes

Activity 5.1 Factorial experimental design and execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of hydrocarbons, also including kinetic models for material degradation due to ageing/deterioration (to account for degradation at storage/transfer)

Interim Technical Report

Title: Execution of measurements for determining the parameters affecting the thermochemical treatment of biomass and the adsorption/desoprtion of dyes - Part II: Brine treated biomass

By Odysseas N. Kopsidas

Piraeus, December 2013

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund - ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALIS - UNIVERSITY OF PIRAEUS - DEVELOPMENT OF NEW MATERIAL FROM WASTE BIOMASS FOR HYDROCARBONS ADSORPTION IN AQUATIC ENVIRONMENTS.

Table of Content

Table of Contents

Introduction

2. Materials and Methods

2.1. Materials

2.2 Pretreatments

2.3. Continuous fixed-bed column studies

2.3.1. Adsorption studies

3. Results and Discussion

3.1. Continuous fixed-bed-column adsorption model

3.2. Continuous fixed-bed-column desorption model

3.3. Brine treated

3.4. Continuous fixed-bed-column models parameters

4. References

Introduction

Brine is a solution of salt (usually sodium chloride) in water. In different contexts, brine may refer to salt solutions ranging from about 3.5% (a typical concentration of seawater, or the lower end of solutions used for brining foods) up to about 26% (a typical saturated solution, depending on temperature). Brine is a liquid. 0 °F was initially set as the zero point in the Fahrenheit temperature scale, as it was the coldest temperature that Daniel Gabriel Fahrenheit could reliably reproduce — by freezing brine. At 100 °C (373.65 K, 212 °F), saturated sodium chloride brine is about 28% salt by weight i.e. 39.12 g salt dissolves in 100 mL of water at 100 °C. At 0 °C (273.15 K, 32 °F), brine can only hold about 26% salt. Brine is a common fluid used in large refrigeration installations for the transport of thermal energy from place to place. It is used because the addition of salt to water lowers the freezing temperature of the solution and the heat transport efficiency can be greatly enhanced for the comparatively low cost of the material. The lowest freezing point obtainable for NaCl brine is −21.1 °C (−6.0 °F) at 23.3wt% Na Cl. This is called the eutectic point. [1, 2].

According to many review papers [3], [4], [5], [6], [7] and [8] low-cost adsorbents offer a lot of promising benefits for commercial purposes in the future. They could be used in place of commercial activated carbon for the removal of dyes in aqueous solutions.

Many industries, such as paper, plastics, food, printing, leather, cosmetics and textile, use dyes in order to color their products [1]. In textile industries about 10–15% of the dye gets lost in the effluent during the dyeing process which are harmful products and may cause cancer epidemics [2- 3]. Dyes usually have a synthetic origin and complex aromatic molecular structures which make them more stable and more difficult to biodegrade [1- 4]. The industrial runoffs are usually discarded into rivers and lakes, altering the biological stability of surrounding ecosystems [5]. Therefore, removal of dyestuffs from wastewater has received considerable attention over the past decades.

In wastewater treatment, various methods applied to remove dyes include photocatalytic degradation [6], membrane separation [7], chemical oxidations [8] and electrochemical process. Among the above mentioned techniques of dye removal, the process of adsorption gives the best results as it can be used to remove different types of coloring materials [10].

Adsorption onto activated carbon is the most widespread technology for the removal of pollutants from water and wastewaters. The disadvantage of activated carbon is its high cost [11]. Hence, it is of pivotal importance thence of low-cost substitute absorbents to replace activated carbons. Various types of untreated biomass have been reported to have a use in dye removal: sawdust [9] and [11], wheat straw [12], cedar sawdust [13], rubber wood sawdust [14], kudzu [15], banana and orange peels [16]

and palm kernel fiber [17, 11], peanut husk [4], palm kernel fibre [11], *Turbinaria turbinate* alga [12], graphene [13], defatted jojoba [14] and sugar bet pulp [15].

Further, numerous pretreated lignocellulosic materials are used to remove dyes in water and wastewater. Pyrolyzed date pits [16], date stones [17] and *Turbinaria turbinate* alga [12] have proved to be effective adsorbents. Acid and alkali pretreated lignocellulosic materials (wheat straw, corncobs, barley husks, wood sawdust) were successfully used as adsorbents for a variety of dyes [18], [19] and [20]. Prehydrolysed (with dilute sulphuric acid aquatic solution at 100 °C) wheat straw [12] and beech sawdust [21] and chloride salts treated (at 100 °C) beech sawdust [9] and [11] has been proven to be effective for basic dyes adsorption in batch and fixed-bed systems.

In this study continuous fixed-bed-column systems were investigated. The adsorbents which we use are: spruce (*Picea Abies*) untreated and spruce modified by brine treatment. The column systems were filed with biomass at various initial dye concentrations, flow rates and bed-depths. The column kinetics of Methylene Blue (MB) adsorption on spruce (*Picea Abies*) untreated, and spruce modified by brine treatment, was simulated herein, using biomass as control, in order to facilitate its potential use as a low cost adsorbent for wastewater dye removal. Economies arise when the facility that can use such adsorption materials is near a source of a lignocellulosic waste as agricultural residues, thus saving transportation cost and contributing to industrial ecology at local level.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

In this study continuous fixed-bed-column systems were investigated. The adsorbents which we use are: spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis. The column systems were filed with biomass at various initial dye concentrations, flow rates and bed-depths. The column kinetics of Methylene Blue (MB) adsorption on spruce (*Picea Abies*) untreated, spruce modified by autohydrolysis. Economies arise when the facility that can use such adsorption materials is near a source of a lignocellulosic waste as agricultural residues, thus saving transportation cost and contributing to Industrial Ecology at local level.

2.2 Pretreatments

The brine treatment process was performed in a 3.75-L batch reactor PARR 4843. The isothermal autohydrolysis time was tai = 0, 10, 20, 30, 40 and 50 min (not including the non-isothermal preheating and the cooling time-periods); the reaction was catalyzed by the organic acids produced by the pine sawdust itself during autohydrolysis at a liquid-to-solid ratio of 10:1; the liquid phase volume (water) was 2000 mL and the solid material dose (pine sawdust) was 200 g; stirring speed 150 rpm. The reaction ending temperature values were T = 160 °C, 200 °C and 240 °C,

reached after t = 42, 62 and 80 min preheating time values, respectively. The autohydrolysis product was filtered using a Buchner filter with Munktell paper sheet (grade 34/N) to separate the liquid phase and from the solid phase. The solid residue was washed with water until neutral pH (the initial filtrate pH was 2.90–4.76 depending on the autohydrolysis severity). The solid residue was dried at 110 °C for 10 days at room temperature to reach the humidity of the untreated material. Then it was used as adsorbent.

2.3. Continuous fixed-bed column studies

2.3.1. Adsorption studies

Continue-flow experiments were carried out on Stainless steel columns with dimensions 15 X 2.5 cm. The bed height was x = 15 cm respectively. The adsorbent weight was m = 32 g and 54 g, respectively. The pH was 8.0. The flow rates were fixed at approximately 20 mL min^{-1} using a preparative HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. The initial concentrations of MB were 165 mg L^{-1}. To determine the concentration of MB in the effluent, samples of outflow were peaked at 100 mL intervals.

3. Results and Discussion

3.1. Continuous fixed-bed-column adsorption model

A widely used continuous fixed-bed-column model was established by Bohart and Adams [28], who assumed that the rate of adsorption is controlled by the surface binding (through chemical reaction or physical interaction) between adsorbate and unused capacity of the solid, i.e., adsorption rate = $K \cdot C \cdot C_u$, where K is the adsorption rate coefficient, C is the adsorbate concentration at the solid phase at distance x, and C_u is the unused surface adsorptive capacity at time t, expressed as mass per volume of bed. The material balance for adsorbate is given by the partial differential equation

$$\frac{\partial C_u}{\partial t} = -K \cdot C \cdot C_u \tag{1}$$

while the corresponding partial differential equation for the C_u decrease is

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K}{u} \cdot C \cdot C_u \tag{2}$$

where u is the superficial liquid velocity. These equations are obtained neglecting diffusion and accumulation terms, assumptions that are valid in chemical engineering practice, provided that strict scale up specifications are kept in the design stage and successful operation conditions are kept in the industrial operation stage.

The differential equations can be integrated over the total length x of the bed to give:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C}-1\right)=\ln[\exp\left(\frac{K.N.x}{u}\right)-1]-K\cdot C_i\cdot t \tag{3}$$

where N (mg L^{-1}); is the initial or total adsorption capacity coefficient, also quoted as $C_{u,0}$ [28]; C=effluent concentration (mg L^{-1}); C_i=influent concentration (mg L^{-1}); K=adsorption rate coefficient ($L\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$); x=bed depth (cm); u=linear velocity (cm·min^{-1}); and t=time (min). Since $\exp(K.N.x/u)$ is usually much greater than unity, this equation can be simplified to:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C}-1\right)=\frac{K\cdot N\cdot x}{u}-K\cdot C_i\cdot t \tag{4}$$

Which is commonly used by researchers, because of its convenience in estimating the values of parameters K and N through linear regression either of $\ln[(C_0 / C_i)-1]$ vs t or t vs x when the following rearrangement is adopted:

$$t=\frac{N\cdot x}{C_i\cdot u}-\frac{1}{K\cdot C_i}\cdot\left(\ln\frac{C_i}{C}-1\right) \tag{5}$$

In this rearrangement, t is the time to breakthrough, i.e., the time period required for concentration to reach a predetermined value. For using the last expression as a linear regression model, wastewater is passed through beds of varying depths, keeping constant C_i and u, preferably at values similar to those expected to prevail under real conditions at full scale. Alternatively, it can be performed by the aid of at least three columns arranged in series. In such a case, sampling takes place at the bottom of each column and measured for adsorbate concentration, making more frequent measurements when approaching the breakthrough concentration C. Finally, the time

at which the effluent reaches this concentration is used as the dependent variable while *x* plans the role of the independent one. Evidently, the use of such a regression model implies the additional error of measuring the independent variable with less precision in comparison with the dependent. The common error in both models comes from the estimation of concentration from measuring adsorbance although the reference relation/curve has been structured/drawn in the inverse mode, i.e., for predetermined concentrations the corresponding adsorbances have been measured.

In the present work, the model of eq. (17) has been used for parameter values estimation through linear regression to obtain numerical results comparable with corresponding data found for other fixed bed adsorption studies in literature. The non-linear form of this model is:

$$C = \frac{C_i}{1 + Ae^{-rt}} \tag{6}$$

Where $A = e^{K \cdot N \cdot x / u}$; $r = K \cdot C_i$.

On the other hand, Clark [29] has advanced the Bohart and Adams model [28] by incorporating the parameter *n* of the Freundlich adsorption isotherm:

$$C = \left[\frac{C_i^{n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \tag{7}$$

where *n*=inverse of the slope of the Freundlich isotherm [22]. Finally, the Bohart and Adams model [28] can be reduced for *n*=2 from Clark model [29].

3.2. Continuous fixed-bed-column desorption model

The kinetic equation used for desorption is the following:

$$C = C'_0 \, e^{-k' \cdot t'} \tag{21}$$

where C'_0 is the initial MB concentration of desorption effluent, k' is desorption rate constant assuming first order desorption kinetics and t' is desorption time.

3.3. Brine treated

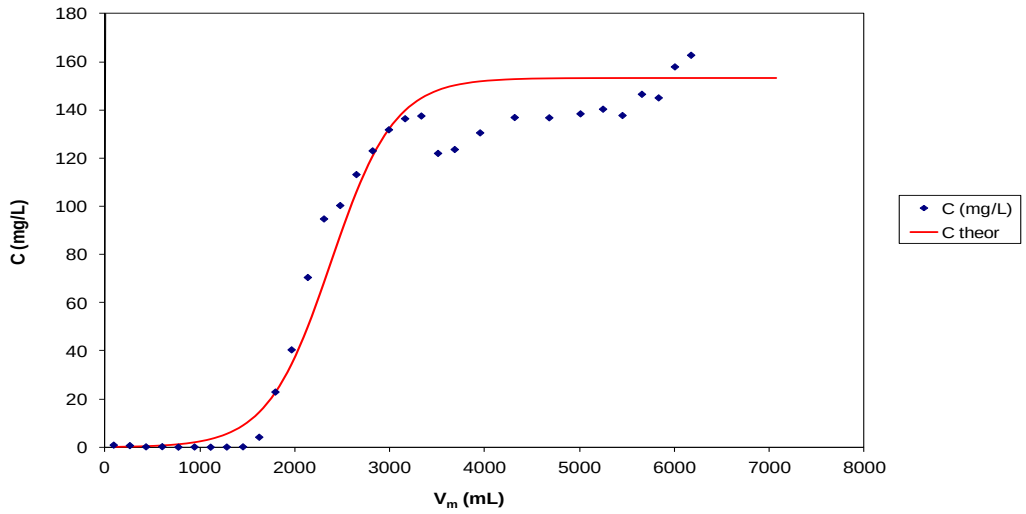
The use of salt brine — a mixture of 23 percent salt and 77 percent water (the carrying capacity of slat in a water solution) — for melting snow and ice was developed in Europe. The mixture is sprayed directly on the road as an anti-icing agent. Although salt brine has the same melting characteristics of regular salt, because it is in brine form, it has the advantage of working immediately and doesn't have the problem of "bounce and scatter" off the road because of its consistency, according to a study of salt brine use by the Vermont Agency of Transportation, Materials and Research Section. The agency found that brine was cost effective to produce, at about $0.10 per gallon. Additionally, other deicing chemicals can be mixed into the salt brine to lower the effective melting temperature. During the study in which experimental test sections of Vermont interstates were treated with salt brine and salt brine mixtures, the agency found that it saved an average of 24 percent of material usage.

Although the data sets were not as extensive as the research team initially thought, the research project was able to produce salt savings of approximately 30 percent and materials cost savings of approximately 30 percent and materials cost savings of approximately 24 percent during the first year of experimentation," according to the Vermont DOT report. If such a cost savings could be projected statewide, the potential savings would be almost $1 million annually. The research team agreed that there is potential for more salt and cost savings as staff becomes more experienced with the technology.

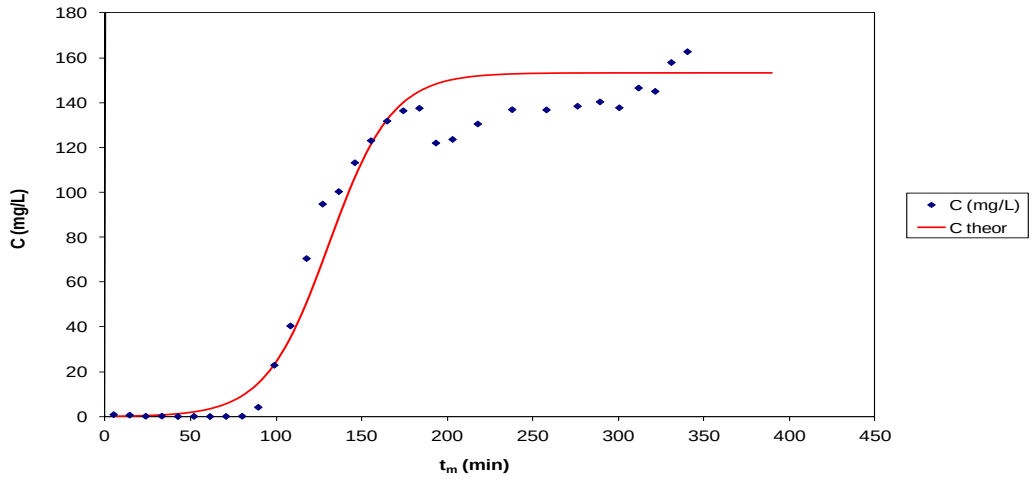
3.4. Continuous fixed-bed-column models parameters

Table 1: Fixed Bed Column Systems for spruce modified by brine treatment

Concentrated X Times	**T (oC)**	**t (min)**	**Ci**	**Q (mL/min)**	**x (cm)**	**m (g)**	**N**	**K**	**R**	**qo (mg/g)**
1	180	50	153	18	15	20	4948	0.000353	-0.9481	18.21
2	180	50	145	21	15	20	6975	0.000242	-0.9683	25.67
4	140	0	210	21	15	12.11	8461	0.000153	-0.9616	51.42
4	160	0	156	21	15	11.7	4304	0.000694	-0.9946	27.07
4	160	50	163	21	15	20	5834	0.000300	-0.9662	21.47
4	180	0	162	21	15	11.6	6054	0.000257	-0.9744	38.41
4	180	50	151	21	15	20	5666	0.000444	-0.9479	20.85
4	200	0	155	22	15	12.3	4682	0.000866	-0.9667	28.01
4	200	50	162	21	15	14.6	9259	0.000132	-0.9390	46.67
4	200	50	148	21	15	20	7713	0.000157	-0.9232	28.38
4	220	50	157	21	15	12	5840	0.000235	-0.9863	35.82
4	200	50	160	21	15	20	9233	0.000181	-0.9466	33.97
4	240	50	162	19	15	13	1358	0.000899	-0.9237	7.69
4	240	50	153	21	15	12	451	0.000369	-0.7918	2.76
4	240	50	153	21	15	12	451	0.000369	-0.7918	2.76
8	180	0	169	21	15	12	4715	0.000212	-0.9565	28.92
8	180	50	159	17	15	17.3	7089	0.000351	-0.9211	30.16
8	180	50	141	21	15	20	5695	0.000259	-0.9799	20.96

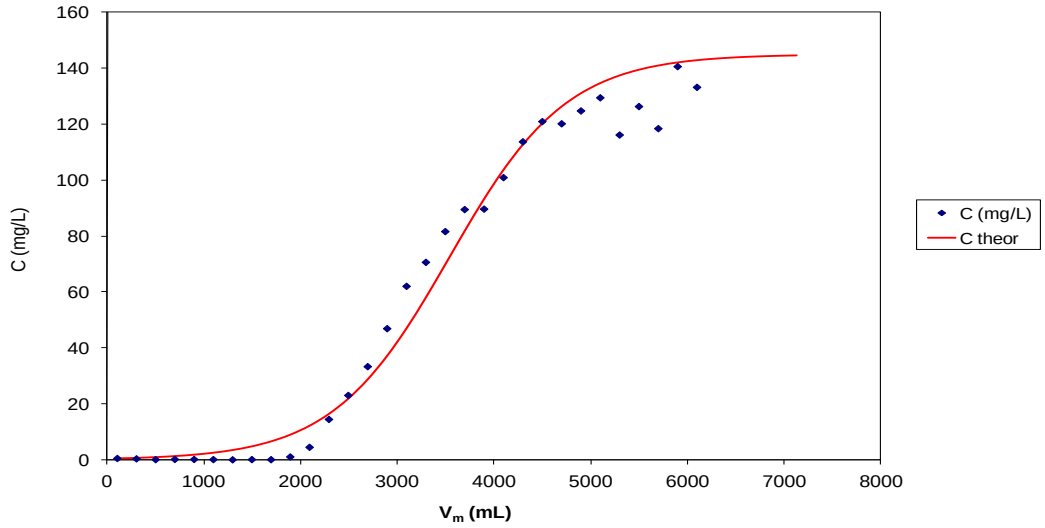


(a)

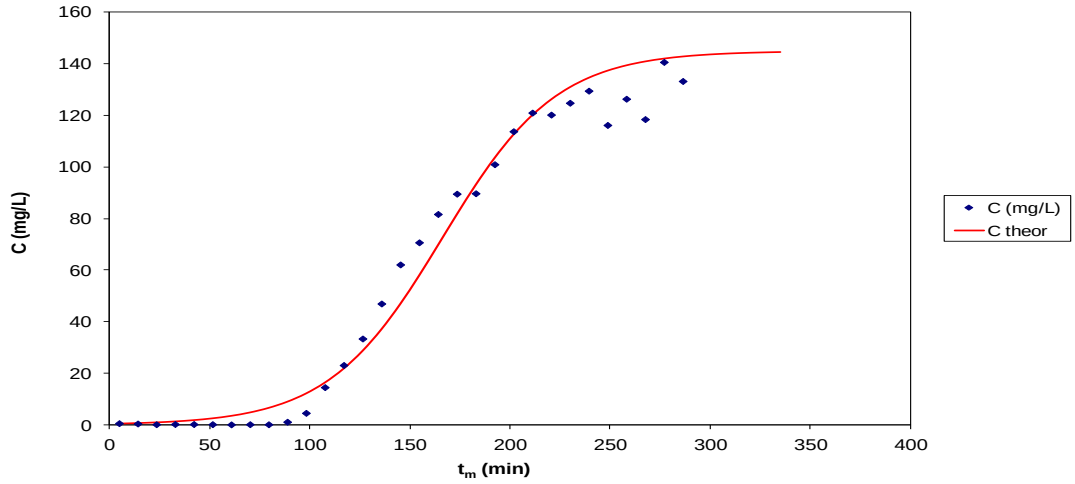


(b)

Fig. 1: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 1 time at 180 ºC for 50 min.

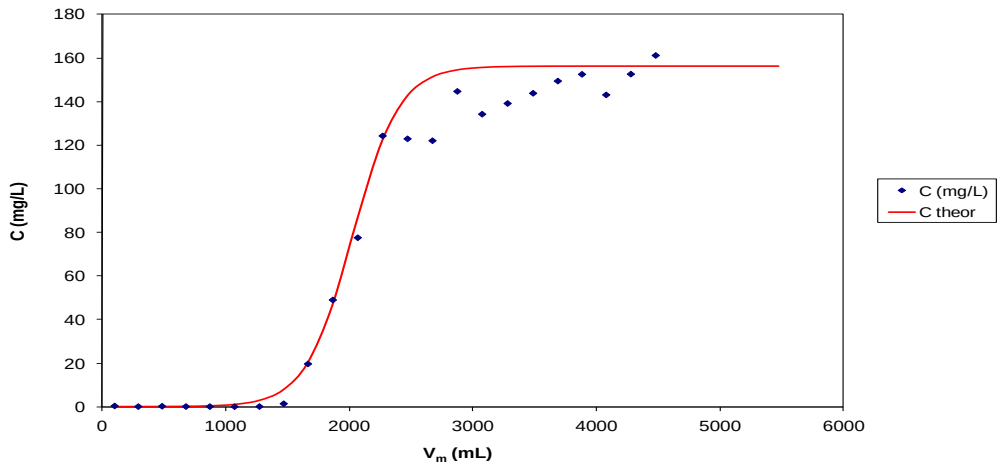


(a)

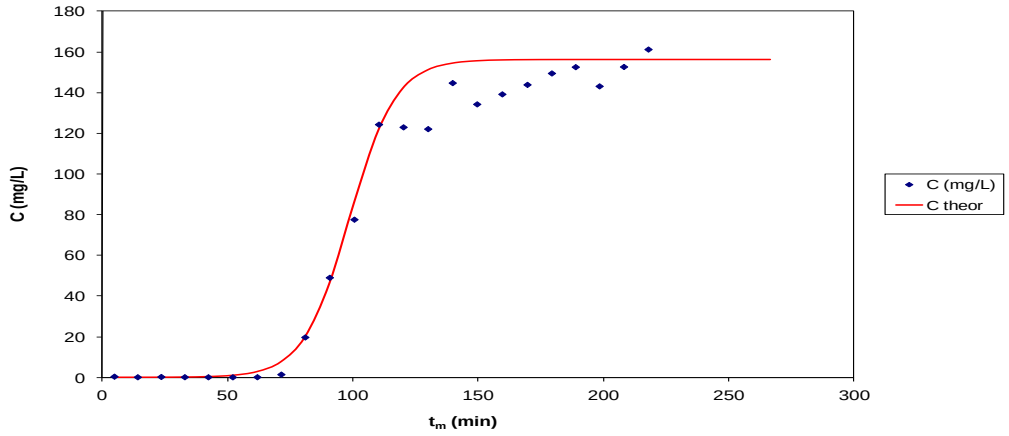


(b)

Fig. 2: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 2 times at 180 ^{o}C for 50 min.

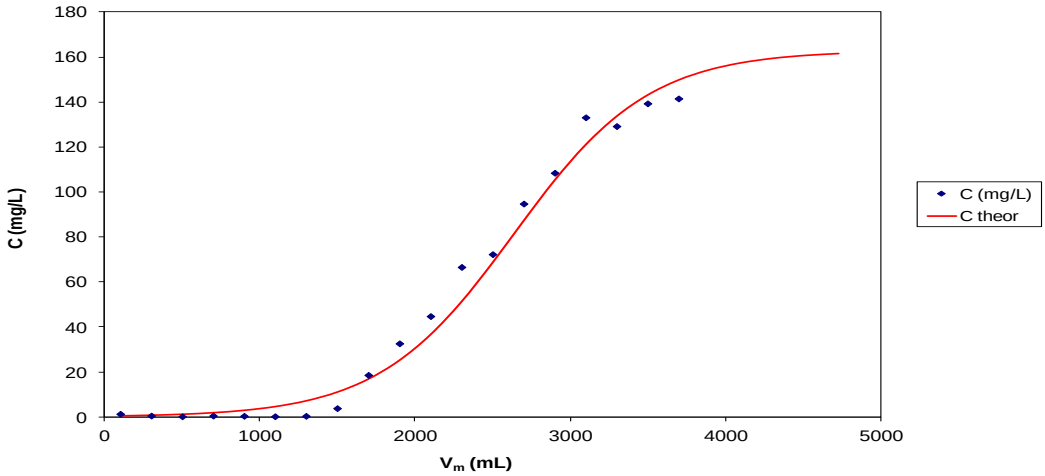


(a)

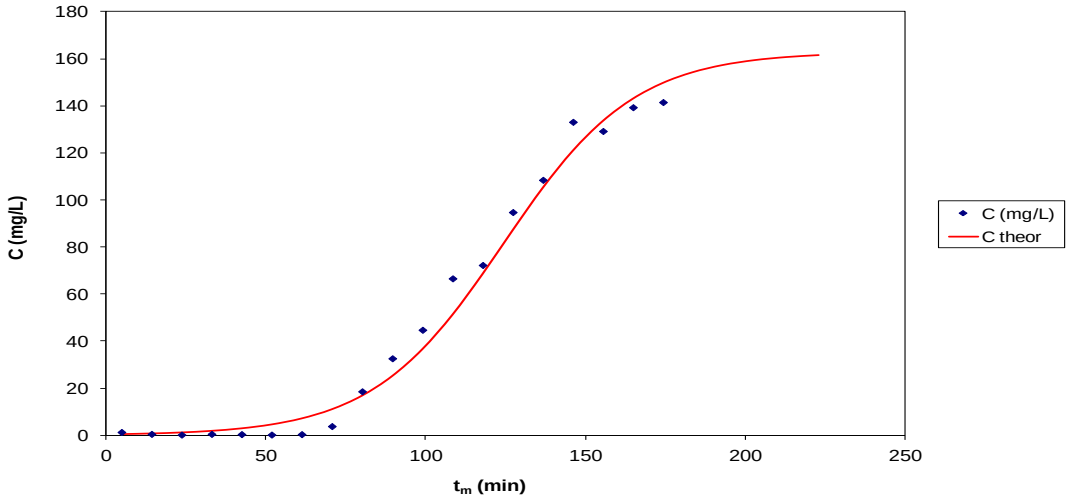


(b)

Fig. 3: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 2 times at 160 ^{o}C for 0 min.

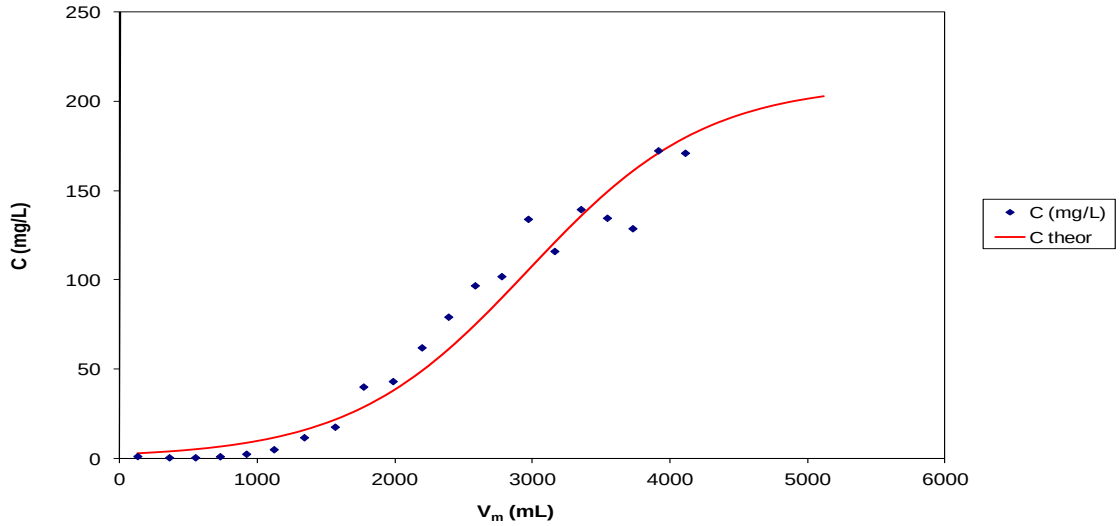


(a)

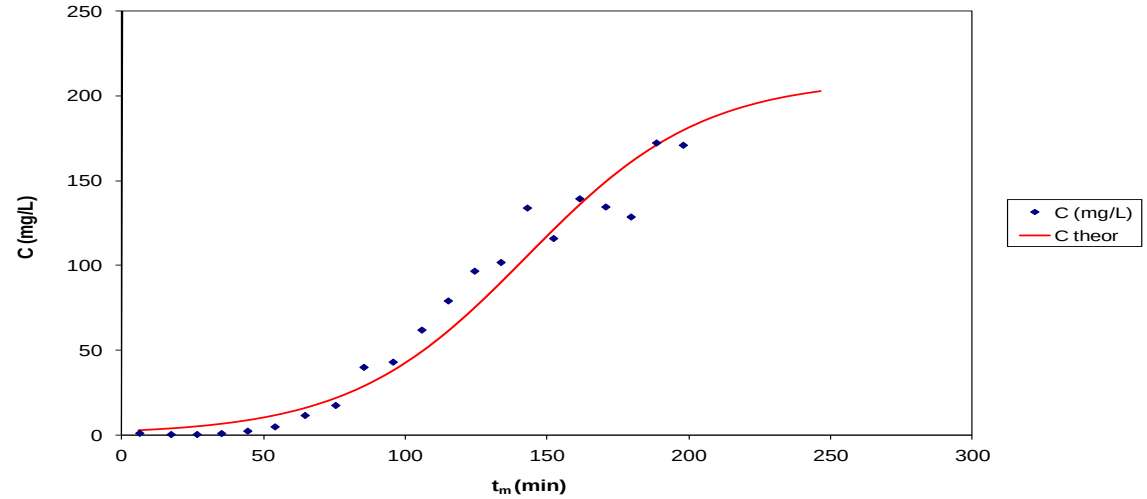


(b)

Fig. 4: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 2 times at 160 °C for 50 min.

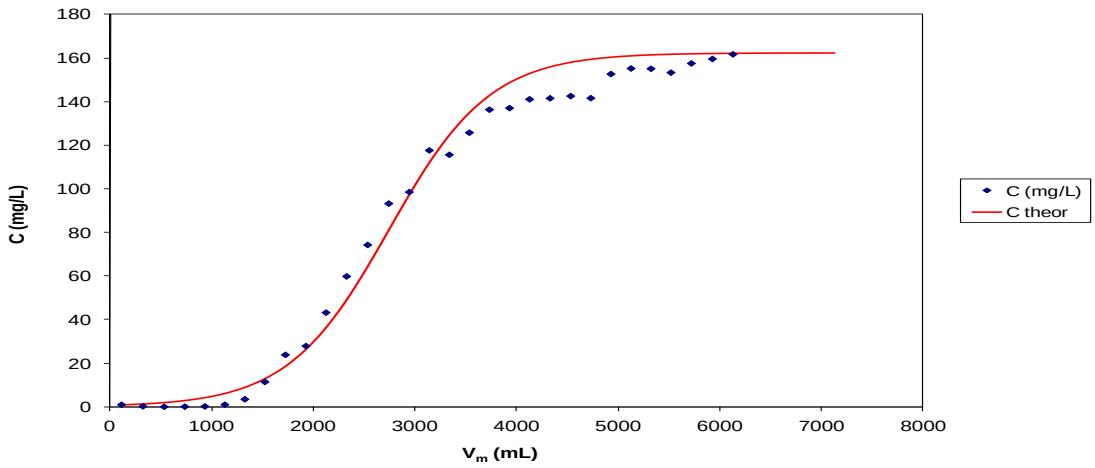


(a)

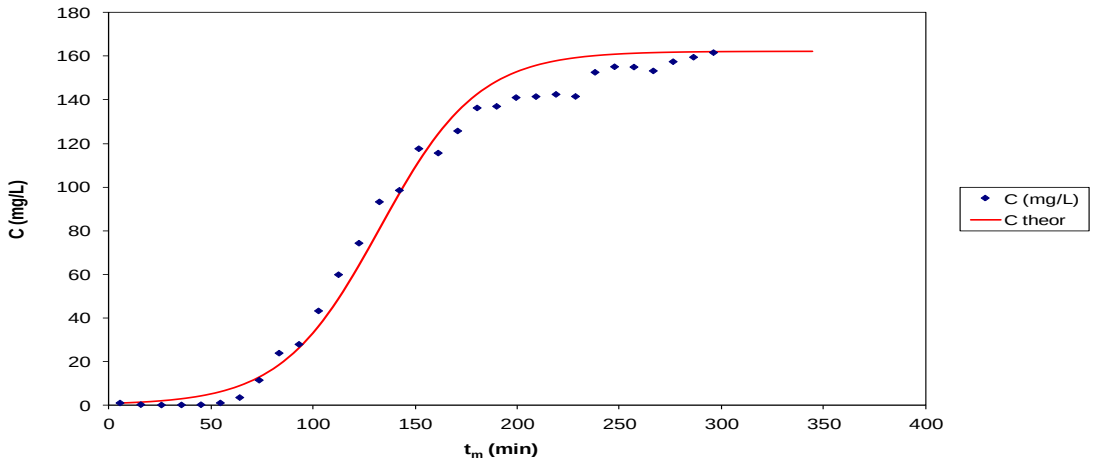


(b)

Fig. 5: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 140 ^{o}C for 0 min.

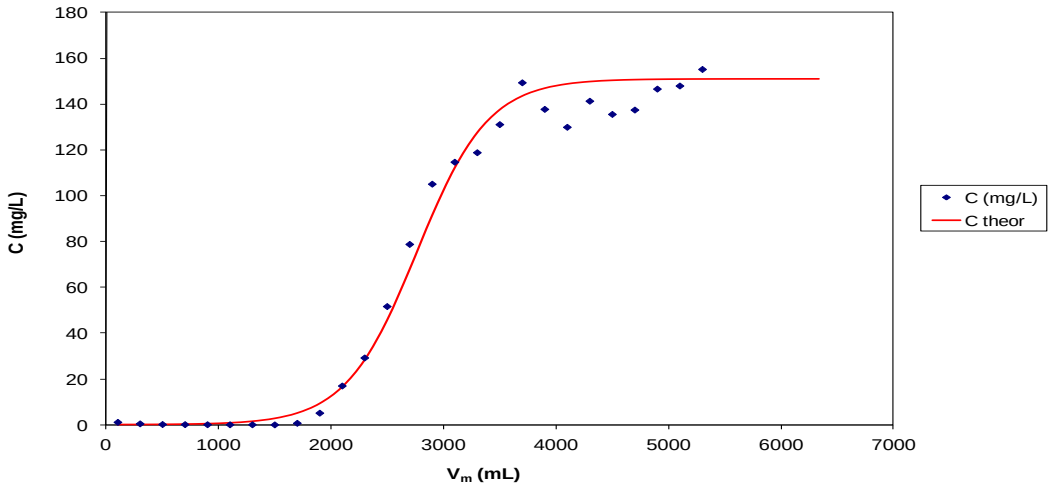


(a)

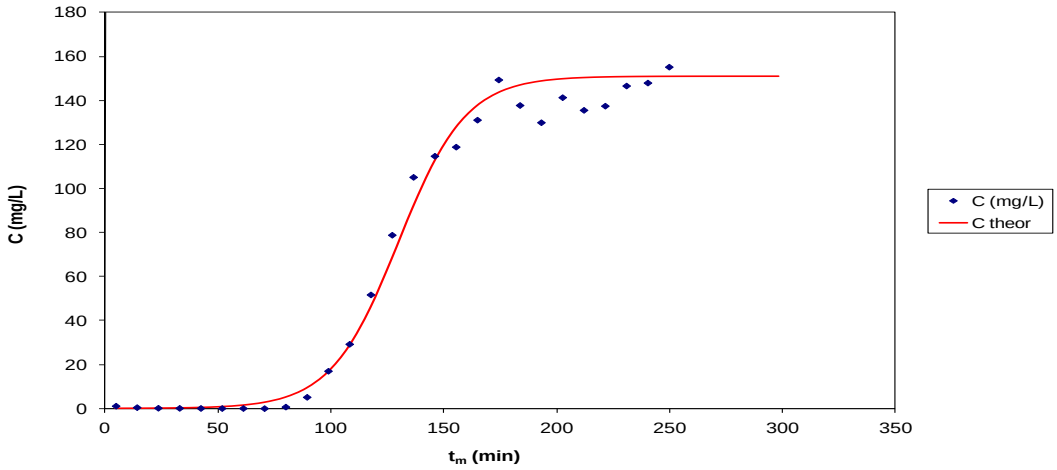


(b)

Fig. 6: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 180 ^{o}C for 0 min.

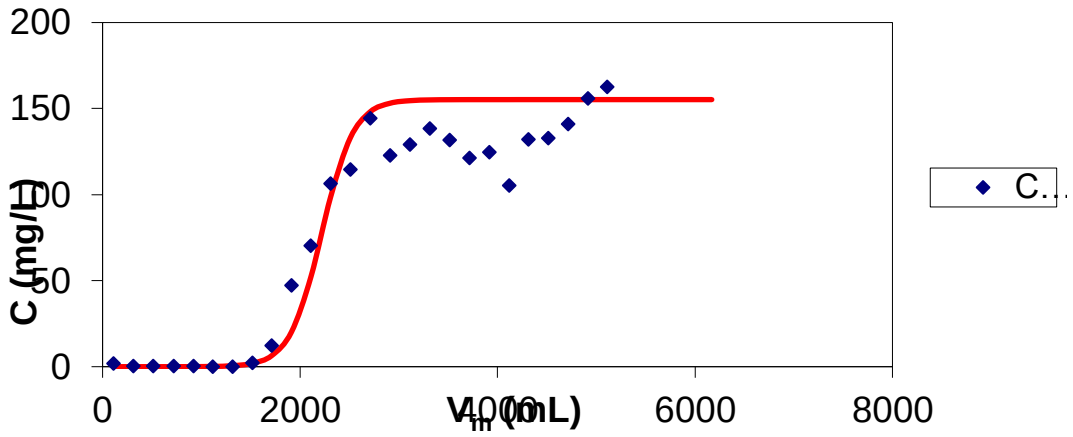


(a)

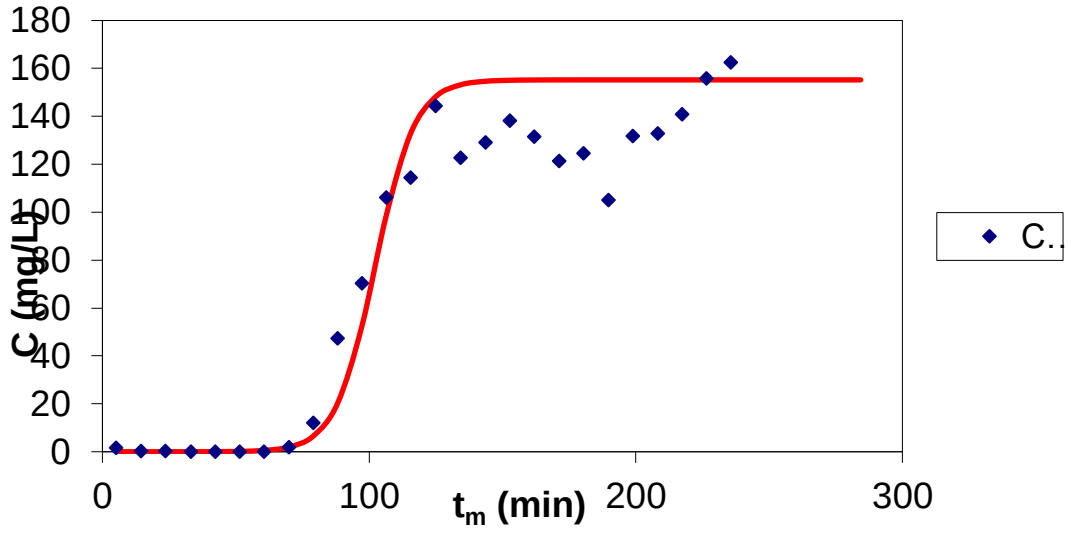


(b)

Fig. 7: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 180 ºC for 50 min.

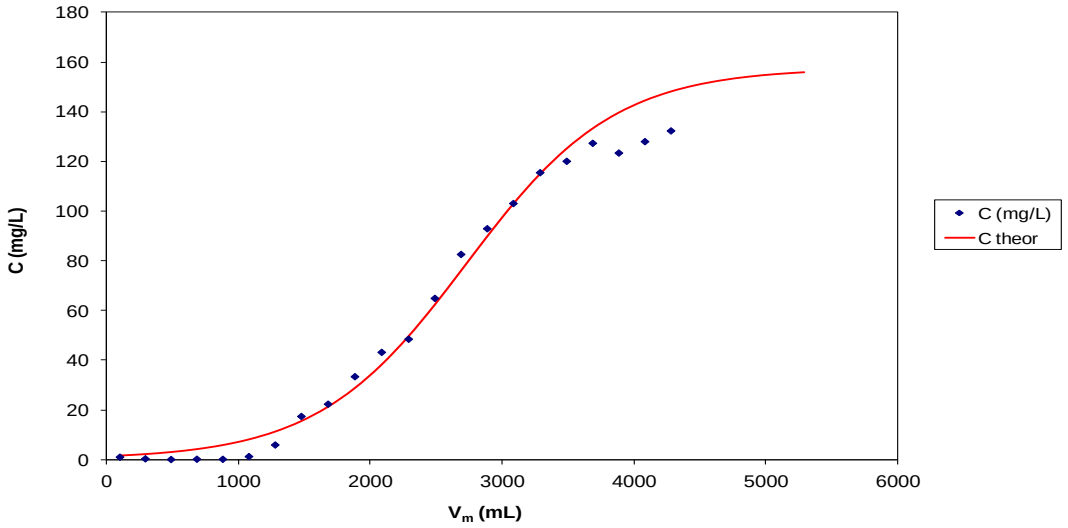


(a)

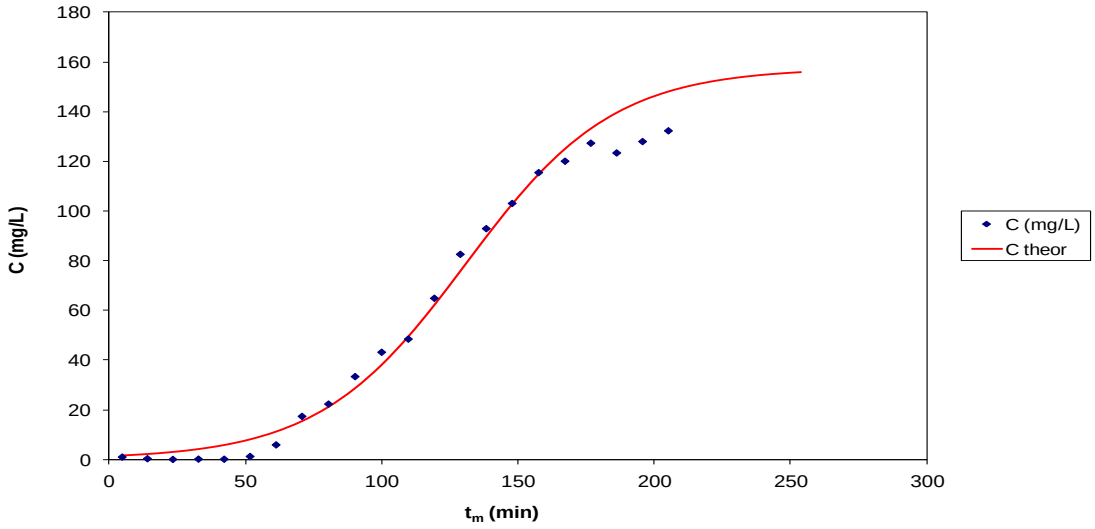


(b)

Fig. 8: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 200 ºC for 0 min.

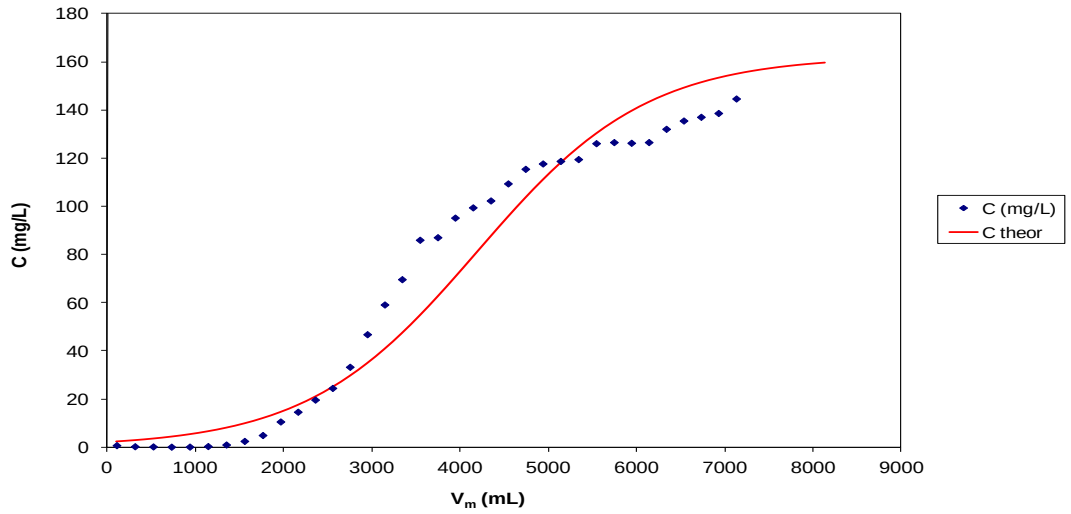


(a)

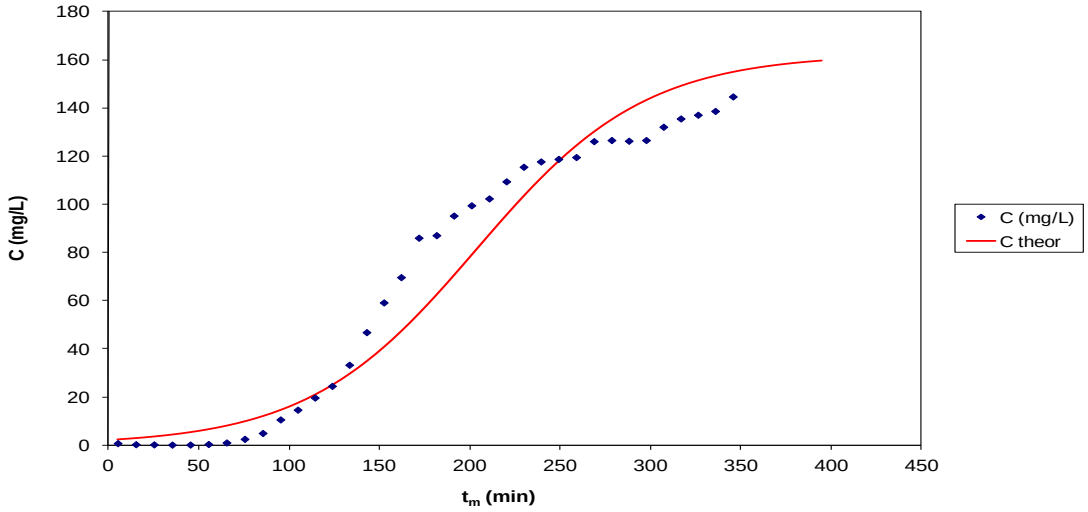


(b)

Fig. 9: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 200 ^{o}C for 50 min.

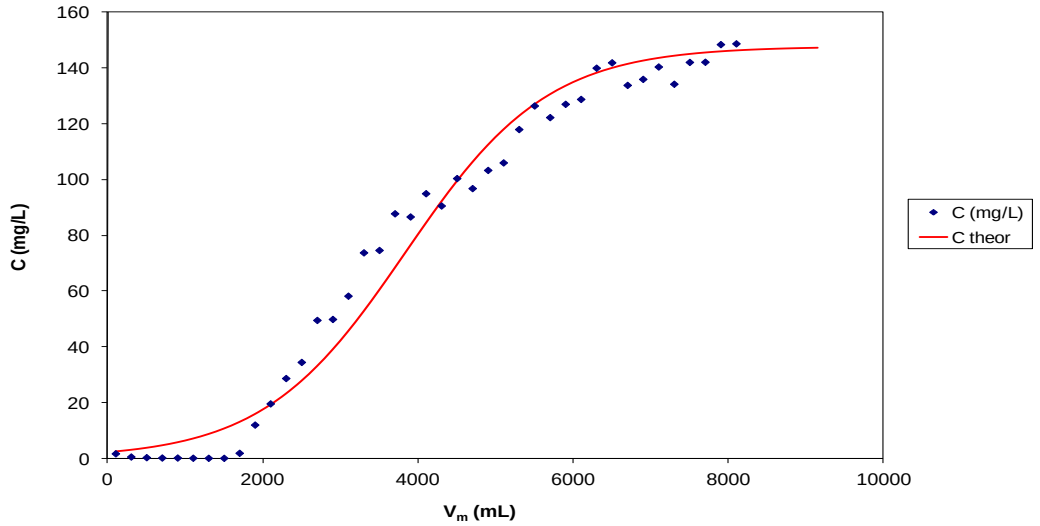


(a)

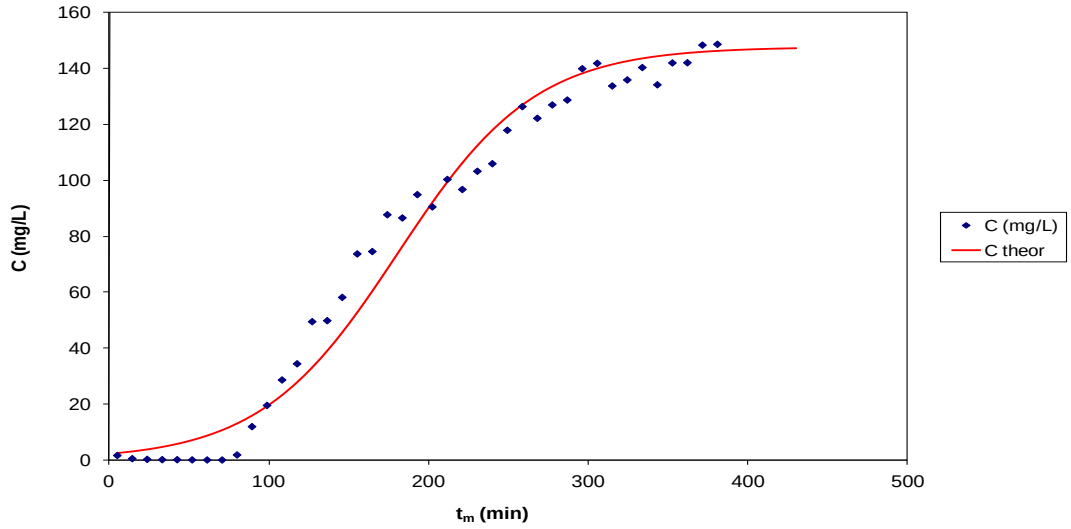


(b)

Fig. 10: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 220 ^{o}C for 50 min.

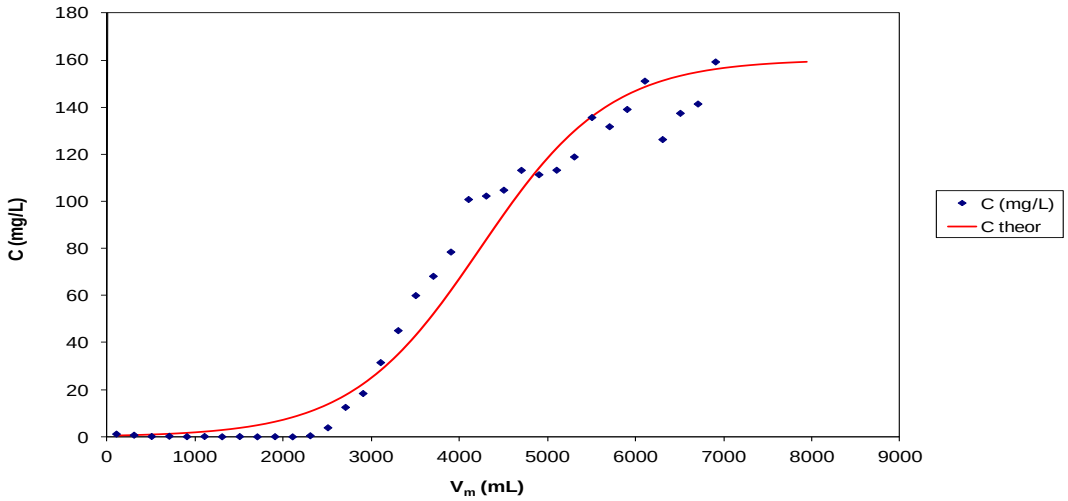


(a)

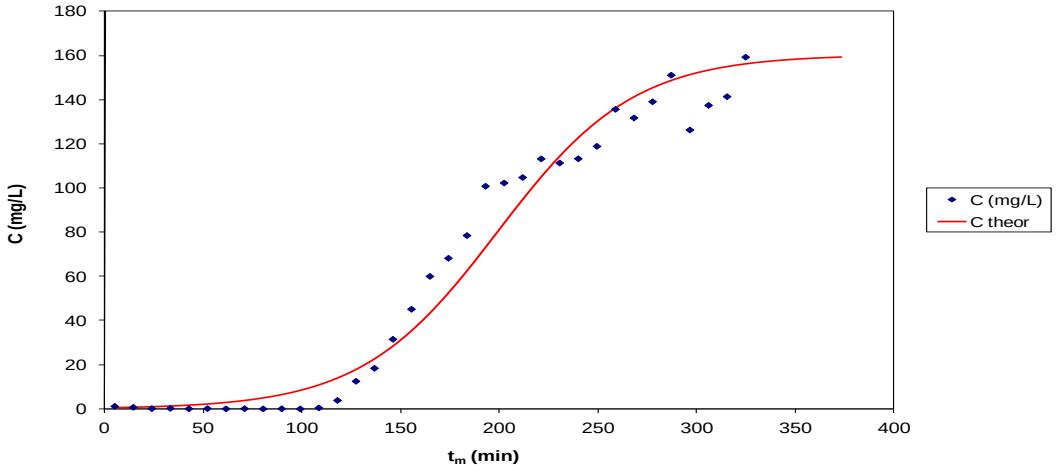


(b)

Fig. 11: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 ^{o}C for 50 min.

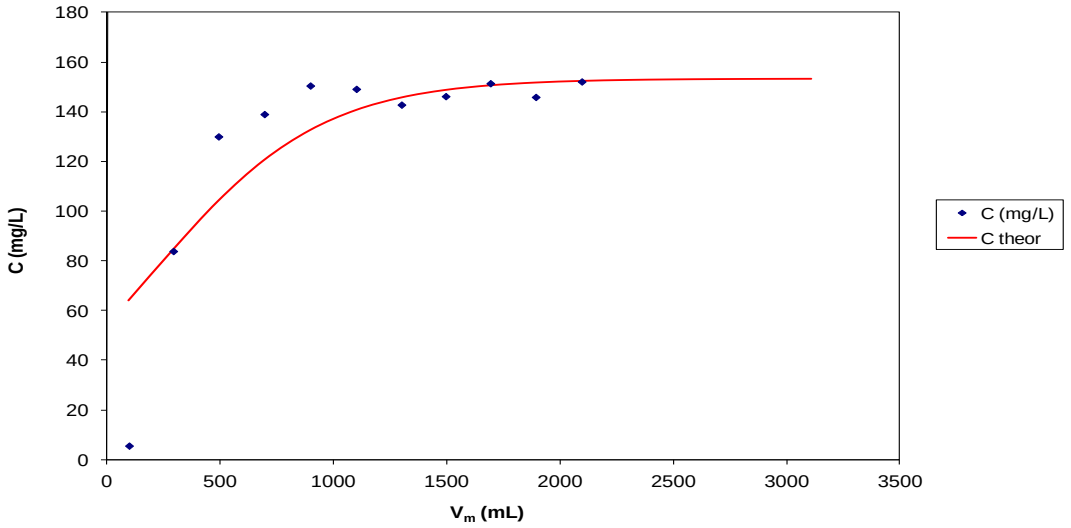


(a)

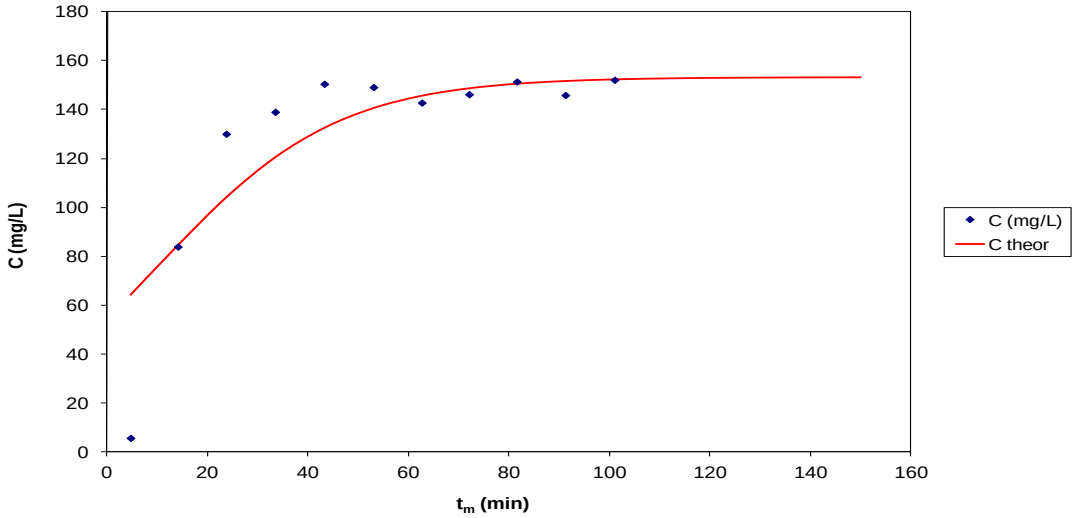


(b)

Fig. 12: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 ^{o}C for 50 min (repeatability).

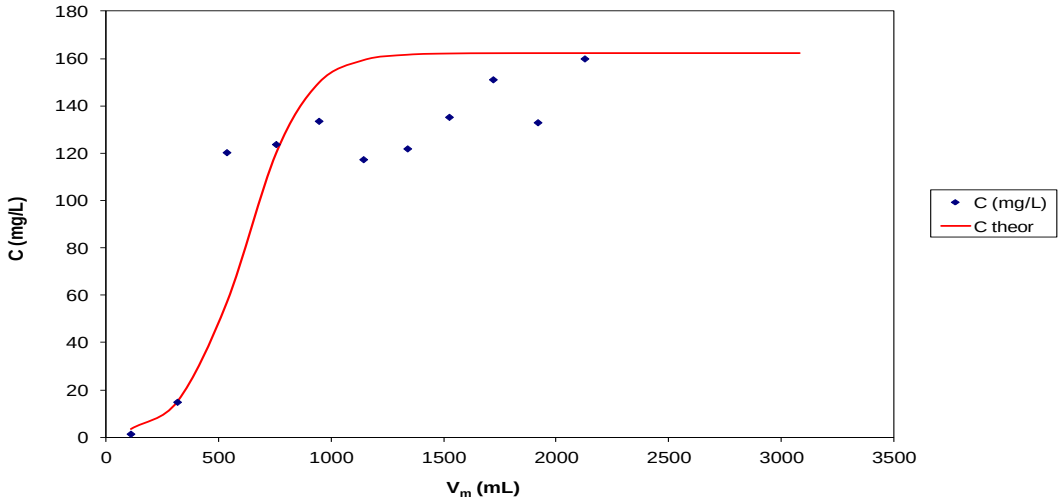


(a)

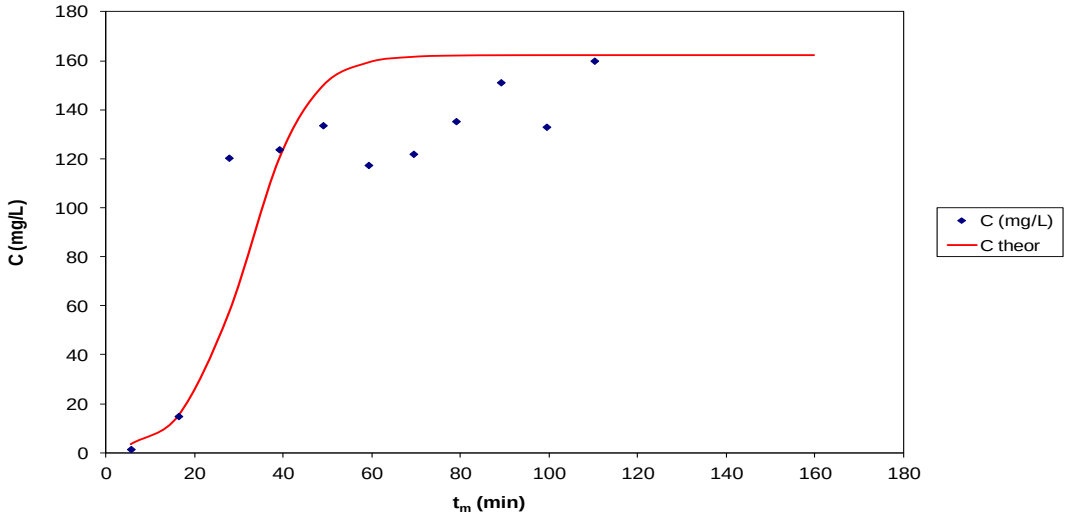


(b)

Fig. 13: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 ^{o}C for 50 min.

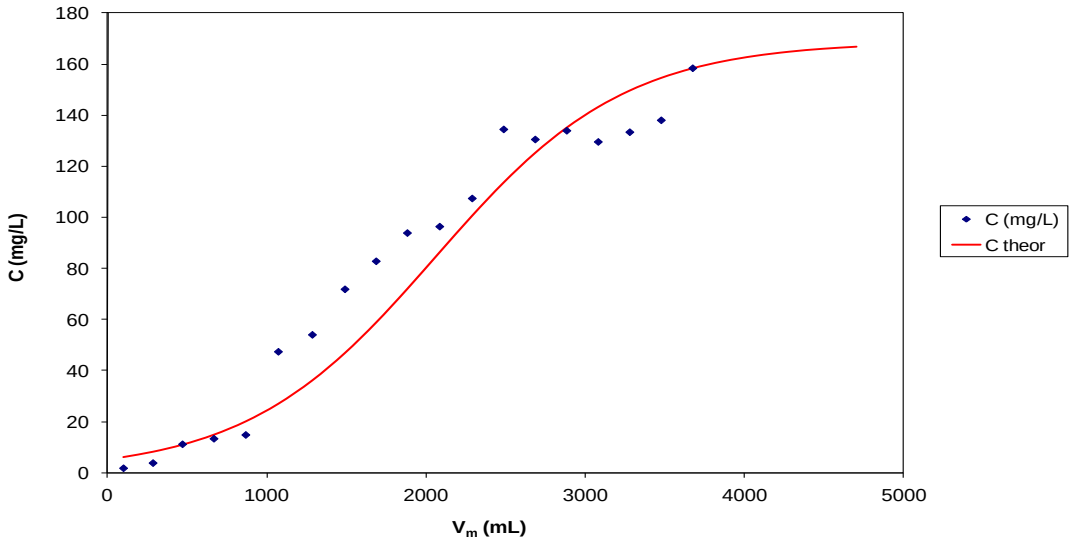


(a)

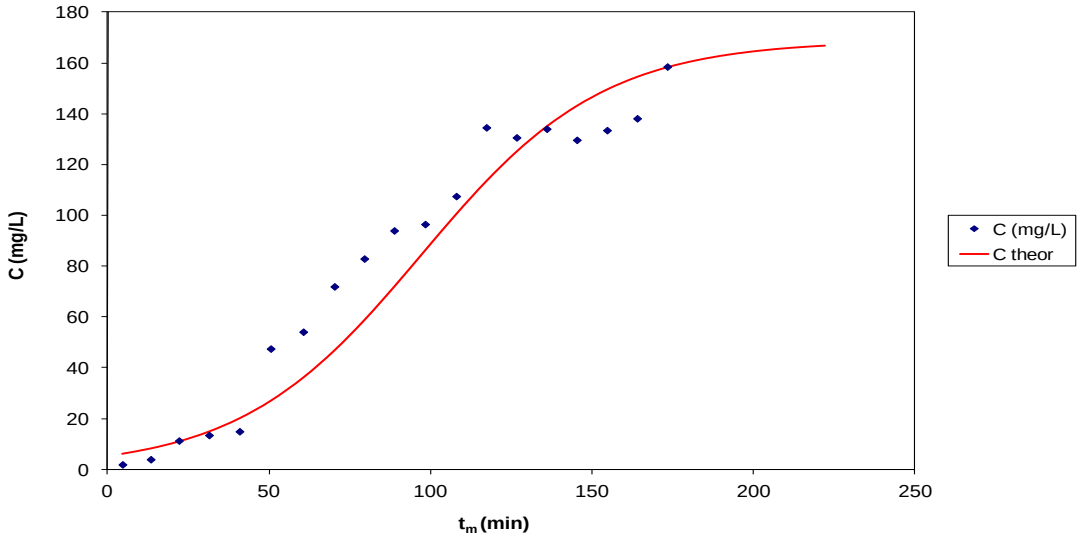


(b)

Fig. 14: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 4 times at 240 ^{o}C for 50 min (repeatability).

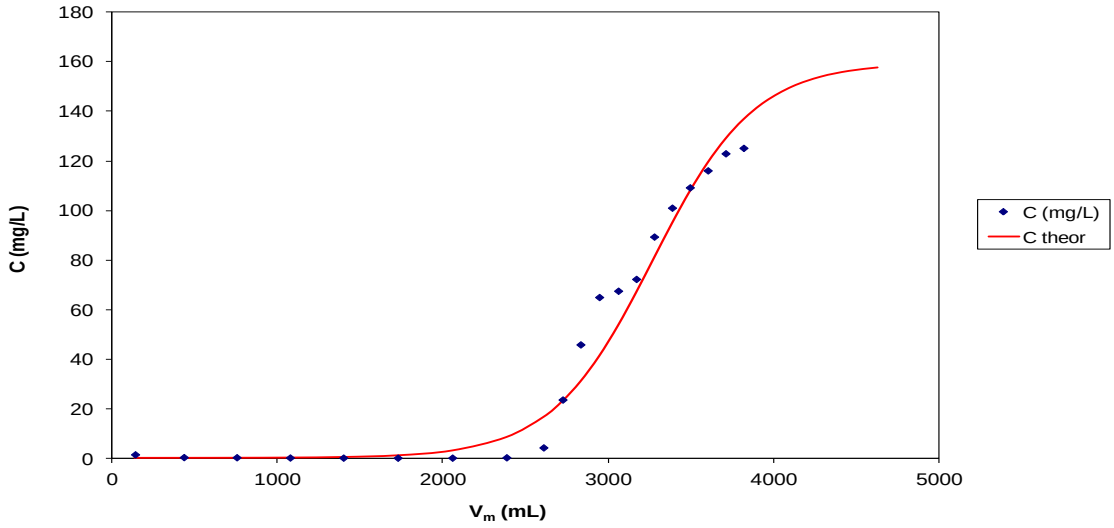


(a)

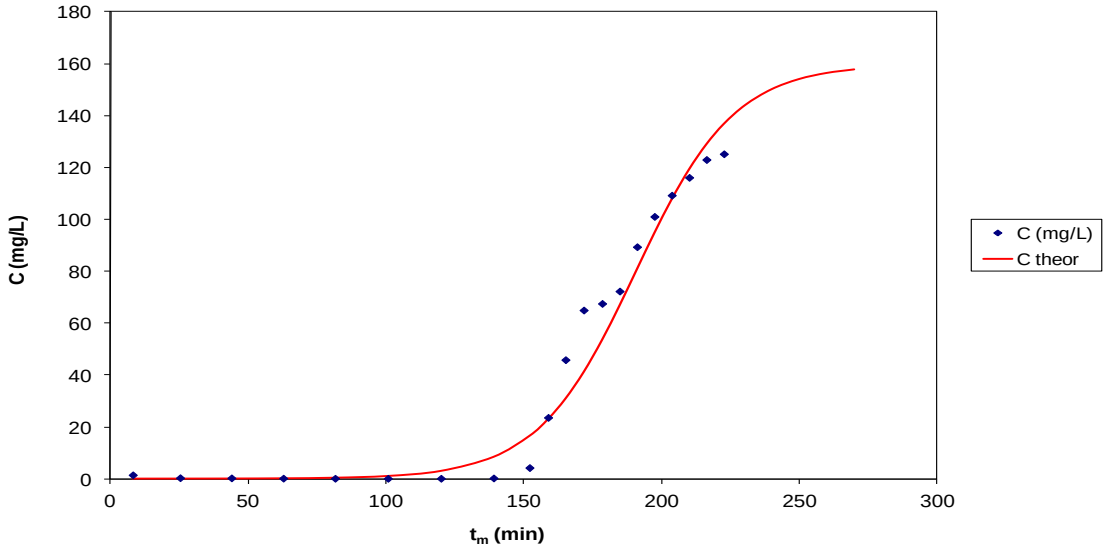


(b)

Fig. 15: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 8 times at 180 ºC for 0 min.

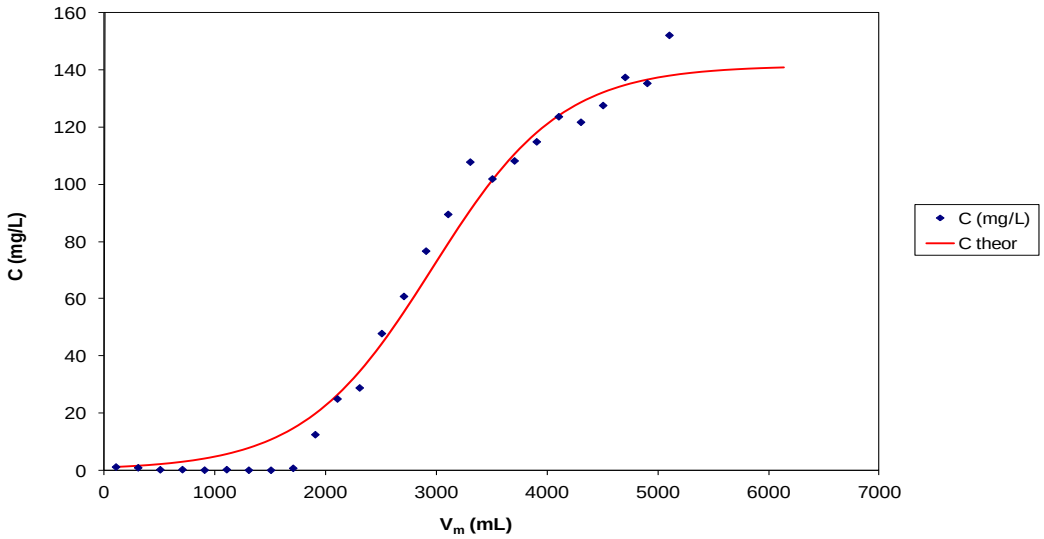


(a)

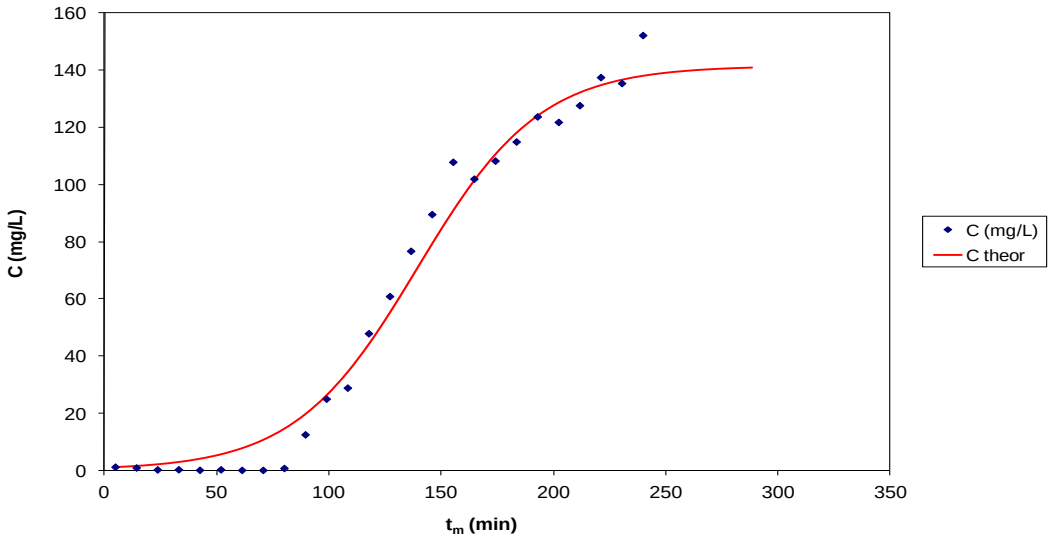


(b)

Fig. 16: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 8 times at 180 ^{o}C for 50 min.



(a)



(b)

Fig. 17: Column experimental data and theoretical curves of MB adsorption on modified spruce; the effluent concentration is presented vs. (a) the effluent volume and (b) the adsorption time; x=15cm, C_i=160 mg L^{-1}, Q=20 mL min^{-1}, (the theoretical curves are according to the Bohart and Adams model); modified by brine treatment; concentrated x 8 times at 180 ^{o}C for 50 min (repeatability).

4. References

[1] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater. 177 (2010) pp. 70–80

[2] A.M. El-Sayed, V. Mitchell, L-A. Manning, L. Cole, and D.M. Suckling, New sex pheromone blend for the lightbrown apple moth, Epiphyas postvittana, J. Chem. Ecol., 37 (2011) pp. 640-646

[3] S. Altenor, M.C. Ncibi, E. Emmanuel, S. Gaspard, Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga Turbinaria turbinata and its derived carbonaceous materials for water treatment application, Biochem. Eng. J. l 67 (2012) pp. 35– 44

[4] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, Colloids and Surf. B: Biointerfaces. 90 (2012) pp. 197– 203

[5] Z.A. Al-Anber, M.A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N.M. Omari, Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies, Desalination 276 (2011) pp. 169–174

[6] M. Malekbala, S. Hosseini, S.K. Yazdi, S. Masoudi Soltani, The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, Chem. Eng. Res. Des. 90 (2012) pp.704–712

[7] S.K. Theydan, M.J. Ahmed, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, J. Anal. Appl. Pyrol. 97 (2012) pp. 116–122

[8] M.J. Ahmed, S.K. Dhedanb, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibr. 317 (2012) pp. 9–14

[9] W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, J. Hazard. Mater.152 (2008) pp. 1073–1081

[10] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. J. Hazard. Mater. 175 (2010) pp. 779–788

[11] M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. Se-Jin, D.S. Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, J. Hazard. Mater. 176 (2010) pp. 820–828

[12] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solutions with untreated biomass as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, Chem. Eng. J. (2012) pp. 189– 190, 148– 159

[13] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische, Chemie.57 (1906) pp. 385-471

[14] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem.Soc. 38 (1916) pp. 2221-2295

[15] R. Sips, Structure of a catalyst surface, J. Chem. Phys.16 (1948) pp.490-495

[16] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24 (1898) pp.1-39

[17] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, Sep. Purif. Methods. 29 (2000) pp. 189-232

[18] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) pp.31–60

[19] G. Bohart, E.N. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) pp. 523–544

[20] R.M. Clark, Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, J. Am. Wat. Works Assoc. 79 (1987) pp. 33-37

[21] M. Zhao, J.R. Duncan, R.P. Van Hille, Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*, Water Res. 33 (1999) pp. 516–1522

[22] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Cr (VI) adsorption by waste acorn of Quercus Ithaburensis in fixed beds: prediction of breakthrough curves, Y. abali, Chem. Eng. J. 119 (2006) pp. 61–68

[23] V. Vinodhini, Nilanjana Das,Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. Desalination 264 (2010) pp. 9–14

[24] F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[25] F. Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J. 148 (2009) pp. 459–472

[26] W. Zhang, H. Yang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, A. Li, R. Cheng, Efficient removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solutions using a novel amphoteric straw-based adsorbent, Carbohyd. Polym. 90 (2012) pp. 887– 893

[27] M.A. Ahmad, N.K. Rahman, Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, Chem. Eng. J. 170 (2011) pp. 154–161

[28] A.S. Franca, L.S. Oliveira, M.E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, Desalination 249 (2009) pp. 267–272

[29] L. Wang, Z. Huang, M. Zhang, B. Chai, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition, Chem. Eng. J. (2012) pp. 189– 190, 168– 174

[30] M.U. Dural, L. Cavas, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 168 (2011) pp. 77–85

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού και στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε την διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. *Απορρόφηση* λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η *προσρόφηση* αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα

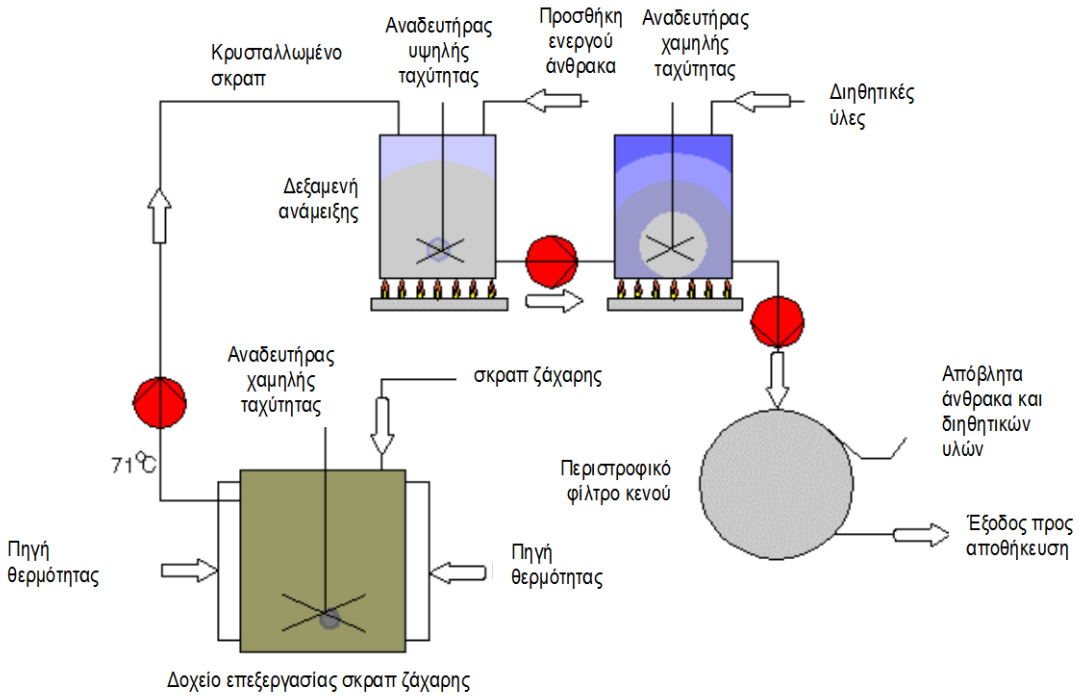
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

<u>Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:</u>

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.



Εικόνα 1. *Τυπικό διάγραμμα διεργασιών για την επεξεργασία σκραπ (καταλοίπων) ζάχαρης.*

Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των

σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.
- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως:

$$q = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

όπου q = mg/g του προσροφούμενου υλικού, C =mg/L της προσροφούμενης ουσίας και n,K_F είναι σταθερές. Η εξίσωση (1) περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (2)$$

Η ισόθερμη προσρόφησης του Langmuir (1916) μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right) \qquad (3)$$

όπου K_L η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης(L/mg) και q_m η ποσότητα της χρωστικής που απορροφάται (mg/g) όταν αποκαθίσταται ισορροπία.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότατες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg.
- Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.

- Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας (Εικόνα 1) ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

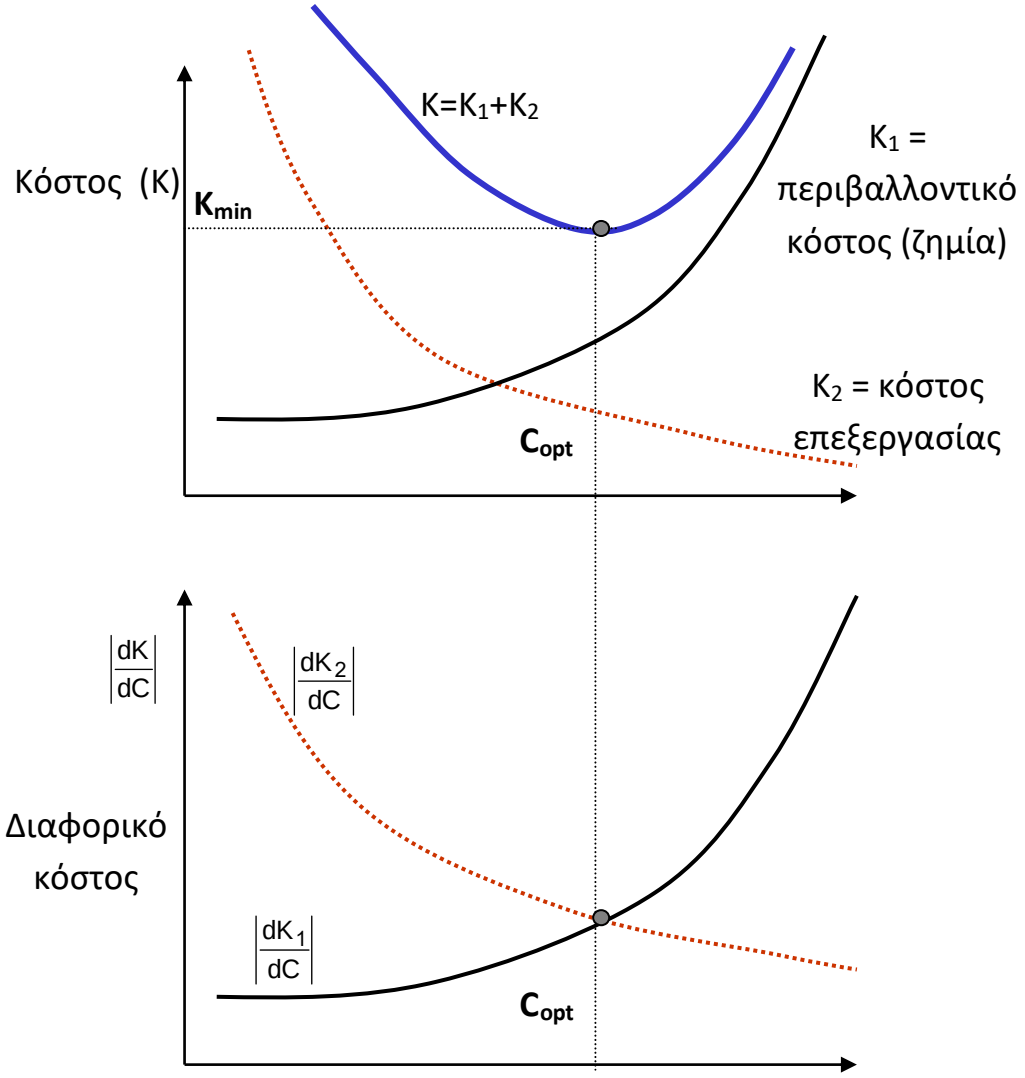
(α) Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

(β) Η θερμική διαδικασία αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

- Την εξάτμιση του νερού κοντά στους 100 ºC
- Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800 ˚C
- Την ενεργοποίησή του μεταξύ 800 ˚C και 950 ˚C.

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά την διάρκεια της θερμής αναγέννησής κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης.

Προσδιορισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης χρωστικής στα επεξεργασμένα απόβλητα βαφείου



$$\frac{dK_t}{dC} = \frac{d(K_1 + K_2)}{dC} = 0 \Rightarrow \frac{dK_1}{dC} + \frac{dK_2}{dC} = 0 \Rightarrow \frac{dK_1}{dC} - \left(-\frac{dK_2}{dC}\right) = 0$$

$$\frac{dK_2}{dC} < 0 \qquad \left|\frac{dK_1}{dC}\right| - \left|\frac{dK_2}{dC}\right| = 0 \Rightarrow \left|\frac{dK_1}{dC}\right| = \left|\frac{dK_2}{dC}\right|$$

Παρατήρηση:

Το βέλτιστο (optimum) βρίσκεται στο σημείο τομής των καμπυλών του διαφορικού κόστους.
Απόδειξη:

Εξοπλισμός – υλικά

- H2O και Methylene blue
- 0,5 gr πριονίδι ανά φιάλη
- 1η Φιάλη: O ml H2O και 500 ml Methylene blue
- 2η Φιάλη: 150 ml H20 και 350 ml Methylene blue
- 3η Φιάλη: 250 ml H2O και 250 ml Methylene blue
- 4η Φιάλη: 350 ml H2O και 150 ml Methylene blue
- 5η Φιάλη: 400 ml H2O και 100 ml Methylene blue
- 6η Φιάλη: 450 ml H2O και 50 ml Methylene blue
- 7η Φιάλη: 455ml H2O και 45 ml Methylene blue
- 8η Φιάλη: 465 ml H2O και 35 ml Methylene blue
- 9η Φιάλη: 475 ml H2O και 25 ml Methylene blue
- 1Oη Φιάλη: 485 ml H2O και 15 ml Methylene blue
- 11 η Φιάλη: 490 ml H2O και 10 ml Methylene blue
- 12η Φιάλη: 495 ml H2O και 5 ml Methylene blue
- ποτήρια ζέσεως 500 ml
- αναδευτήρας
- ογκομετρικός κύλινδρος
- σιφώνια 10 ml
- φασματοφωτόμετρο UV/VIS συνδεδεμένο με H/Y και Ρήnter
- «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1x1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)
- φίλτρα nylon 0,64 mm
- στατώ με 12 δοκιμαστικούς σωλήνες μεσαίου μεγέθους (τουλάχιστον 10 ml)
- φυγόκεντρος

Πειραματική διαδικασία

1) Τοποθετούμε στις 12 φιάλες την προκαθορισμένη ποσότητα H_2O και Methylene blue (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά),

2) Αφού γεμίσουμε 1 δοκιμαστικό σωλήνα, παίρνουμε 10 ml από την κάθε φιάλη, γεμίζουμε κ τοποθετούμε κυβέτες στο «καρουσέλ» (η 1 η κυβέτα γεμίζεται με νερό απιονισμένο), για τις 6 πρώτες φιάλες κάνουμε αραίωση 5 : 100 κ γεμίζουμε 3 κυβέτες, για τις άλλες 6 φιάλες δεν κάνουμε αραίωση κ γεμίζουμε 2 κυβέτες.

3) Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο

UV/VIS για μήκος κύματος λ = 664 nm για το Methylene blue (βλέπε παράρτημα

για τις άλλες χρωστικές) και αποθηκεύουμε τις τιμές στον Η/Υ,

4) Ρίχνουμε 0,5 g πριονίδι σε κάθε φιάλη, και αναδεύουμε,

5) Μετά από 7 μέρες παίρνουμε δείγμα 10 m\ από κάθε δλμ με σιφόνι, τα αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικούς σωλήνες και τα βάζουμε στη φυγόκεντρο για 5 λεπτά για να απομακρύνουμε το πριονίδι,

6) Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 και 3,

7) Αποθηκεύουμε όλα τα αποτελέσματα στον Η/Υ (συνολικά 4 μετρήσεις για κάθε φιάλη)

Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Τέλος υπολογίζουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης $s = \sqrt{\frac{\sum(C - C_{\theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}})^2}{n - p}}$ όπου n οι μετρήσεις που κάναμε (n=10) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, C∞). Για τις διάφορες τιμές C_∞ που υποθέτουμε θα έχουμε και τις αντίστοιχες αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του C_∞ , C_0 και k. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το $C_{\theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}$ και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

ΠΕΙΡΑΜΑ : 1

Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ^oC	100 ^oC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	146,19	107,67	85,82	51,72	34,52	18,16	13,41	11,01	7,81	4,40	3,52	2,30
168,00	107,16	64,90	41,42	25,04	10,48	5,63	5,56	3,14	2,19	1,32	1,01	0,80
Ce	107,16	64,90	41,42	25,04	10,48	5,63	5,56	3,14	2,19	1,32	1,01	0,80
q	39,03	42,77	44,39	26,68	24,04	12,52	7,85	7,87	5,62	3,08	2,51	1,50

logCe	2,030023	1,812267	1,61726	1,399	1,02	0,751	0,745	0,498	0,34	0,121	0,003	-0,1
logq	1,591442	1,631127	1,64731	1,426	1,381	1,098	0,895	0,896	0,75	0,488	0,4	0,175

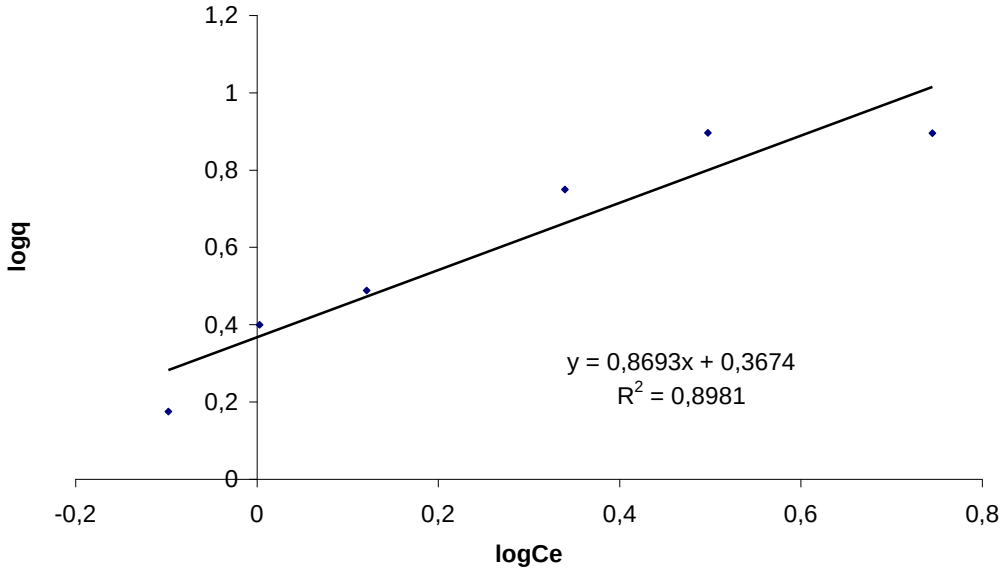
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,3674**
1/n	**0,8693**
KF	**2,3304**
n	**1,1503**
R	**0,9477**
R^2	**0,8981**

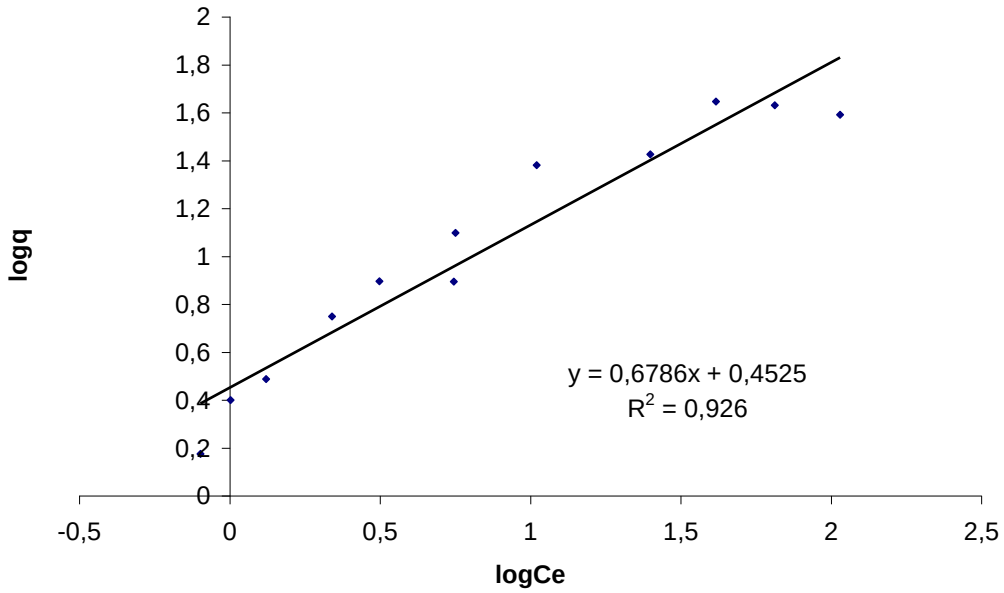
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,452525**
1/n	**0,678599**
KF	**2,834816**
n	**1,473625**
R	**0,962287**
R^2	**0,925997**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 2

Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160ºC +0min

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση ºC 100 º C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	143,01	107,35	84,53	54,37	36,53	19,55	14,41	11,17	7,24	4,37	3,03	1,80
168,00	96,85	61,70	34,39	18,08	9,40	5,52	3,41	1,77	1,18	0,52	0,65	0,27
Ce	96,85	61,70	34,39	18,08	9,40	5,52	3,41	1,77	1,18	0,52	0,65	0,27
q	46,16	45,65	50,15	36,29	27,13	14,03	11,00	9,40	6,06	3,86	2,38	1,52
logCe	1,986121	1,790309	1,53641	1,257	0,973	0,742	0,532	0,248	0,07	-0,29	-0,19	-0,57
logq	1,664222	1,659442	1,70024	1,56	1,433	1,147	1,042	0,973	0,783	0,586	0,377	0,183

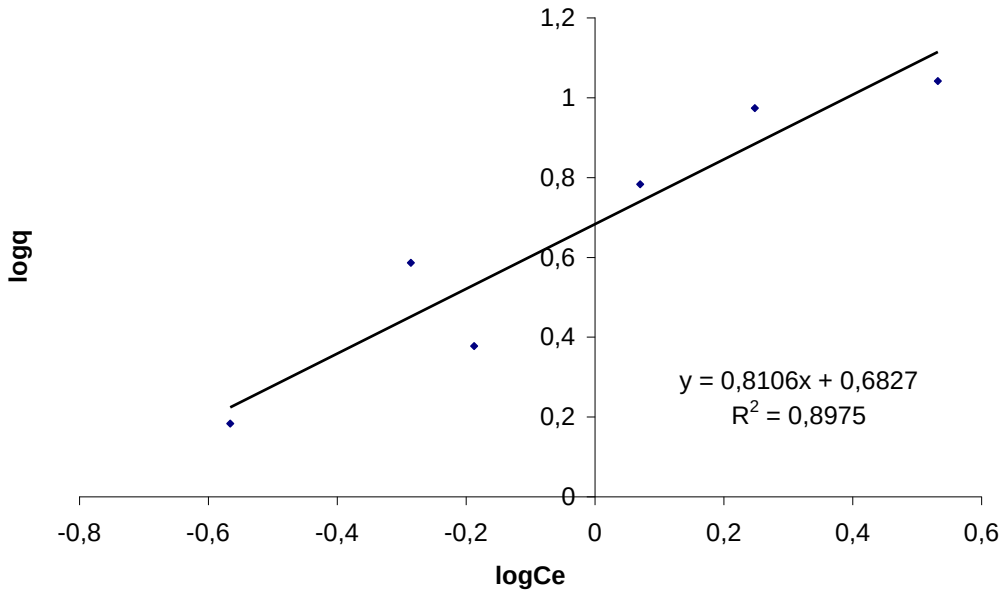
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,6827**
1/n	**0,8106**
KF	**4,8166**
n	**1,2337**
R	**0,9474**
R^2	**0,8975**

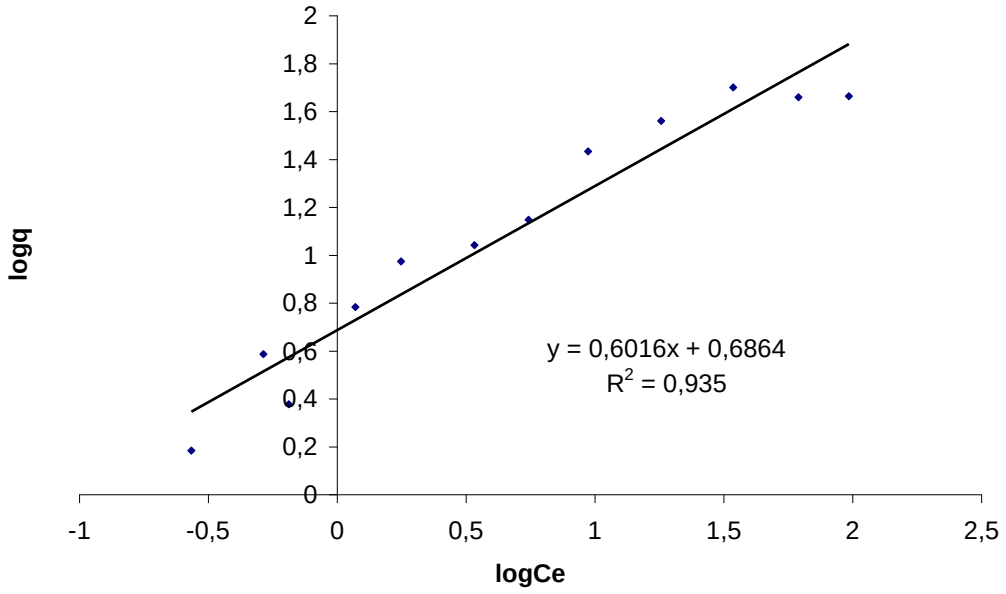
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,686371**
1/n	**0,601643**
KF	**4,857034**
n	**1,662115**
R	**0,966932**
R^2	**0,934957**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 3

Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160°C +10min

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση °C	100 ° C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	140,07	102,13	85,96	47,97	34,04	16,50	13,42	10,46	7,16	4,55	3,39	1,59
168,00	100,57	64,75	37,31	18,89	13,07	7,86	2,89	1,63	1,33	0,61	0,49	0,30
Ce	100,57	64,75	37,31	18,89	13,07	7,86	2,89	1,63	1,33	0,61	0,49	0,30

q	39,50	37,39	48,65	29,07	20,97	8,64	10,52	8,83	5,82	3,94	2,90	1,29
logCe	2,002471	1,811234	1,57186	1,276	1,116	0,895	0,462	0,213	0,125	-0,22	-0,31	-0,52
logq	1,596543	1,572703	1,68708	1,464	1,322	0,937	1,022	0,946	0,765	0,596	0,463	0,11

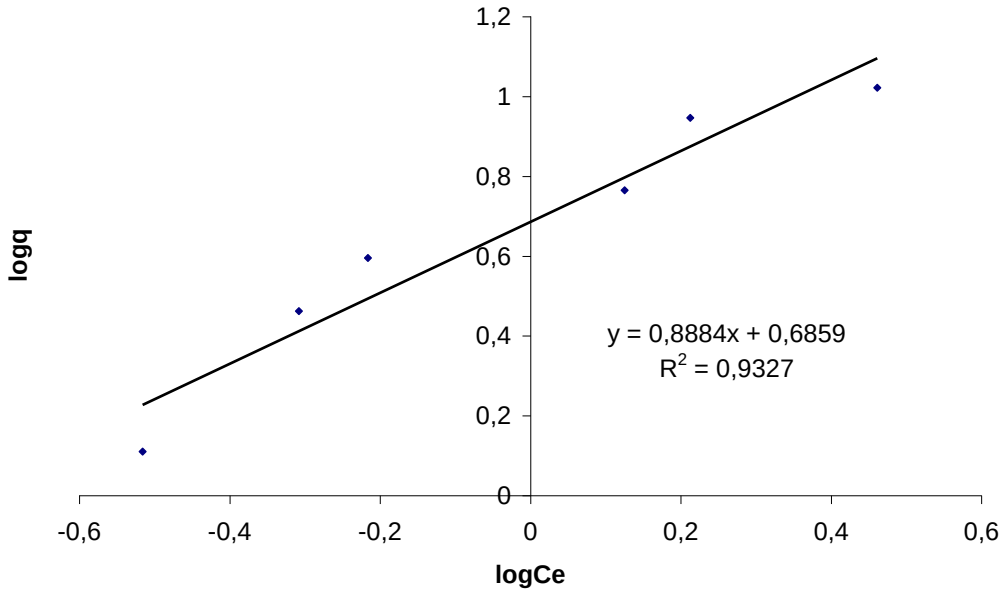
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,6859**
1/n	**0,8884**
KF	**4,8522**
n	**1,1256**
R	**0,9657**
R^2	**0,9327**

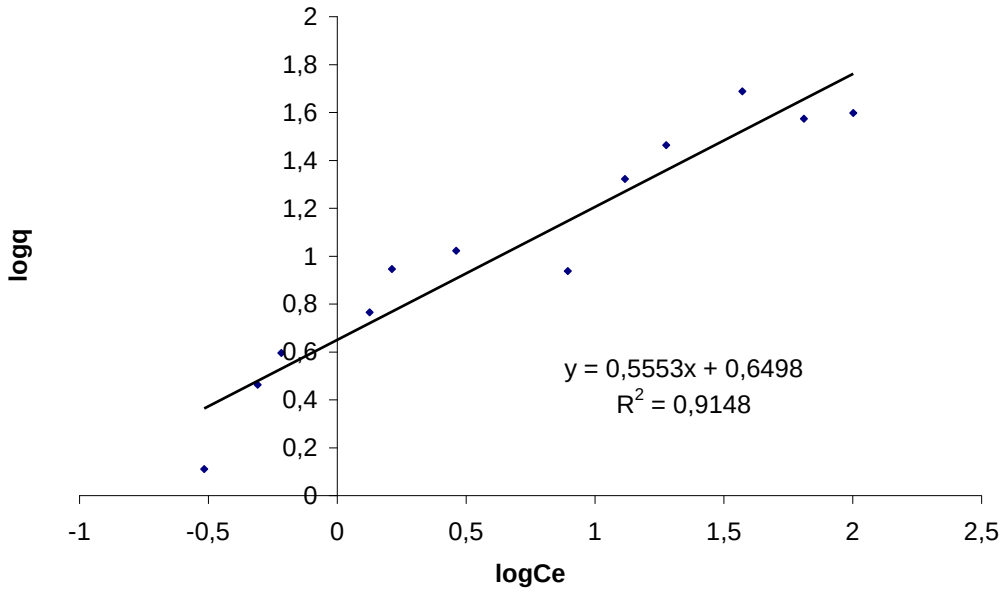
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,649767**
1/n	**0,555285**
KF	**4,464438**
n	**1,800875**
R	**0,956465**
R^2	**0,914826**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 4

Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160ºC +20min

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση ºC 100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	140,65	100,35	76,23	50,10	33,88	16,30	13,08	10,46	6,59	4,29	3,02	1,57
168,00	90,41	68,63	38,09	18,28	12,08	5,41	2,12	1,86	1,20	0,73	0,66	0,56
Ce	90,41	68,63	38,09	18,28	12,08	5,41	2,12	1,86	1,20	0,73	0,66	0,56
q	50,23	31,72	38,14	31,82	21,80	10,88	10,95	8,60	5,39	3,56	2,36	1,00
logCe	1,95624	1,836523	1,58083	1,262	1,082	0,733	0,327	0,27	0,077	-0,14	-0,18	-0,25
logq	1,700981	1,501373	1,58137	1,503	1,338	1,037	1,039	0,934	0,732	0,551	0,372	0,002

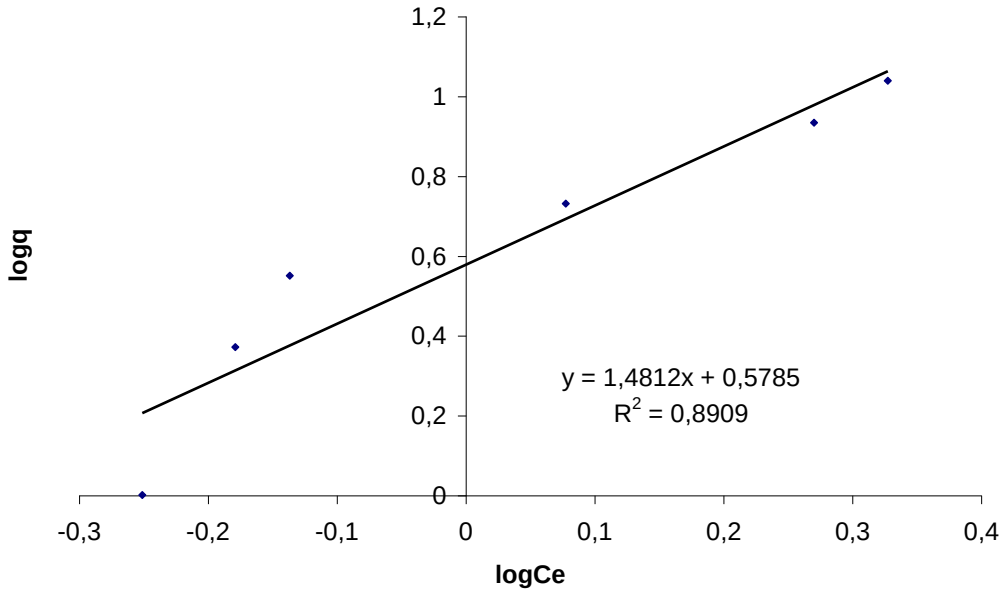
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,5785**
1/n	**1,4812**
KF	**3,7890**
n	**0,6751**
R	**0,9439**
R^2	**0,8909**

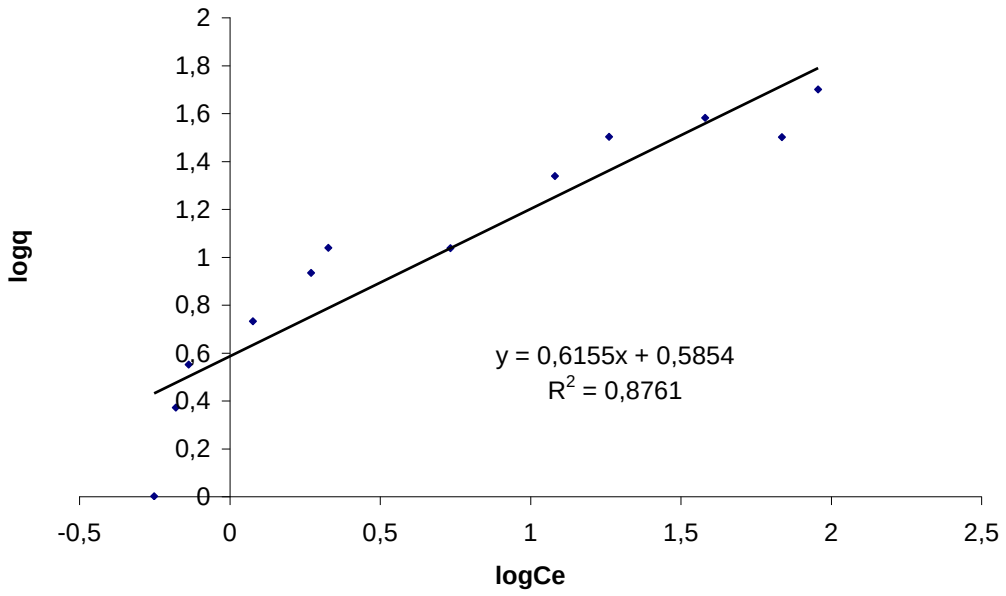
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,585393**
1/n	**0,615494**
KF	**3,849398**
n	**1,624711**
R	**0,935996**
R^2	**0,876088**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 5

Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160ºC +30min

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ºC	100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	150,10	103,32	74,79	49,30	34,15	18,01	12,84	9,43	6,75	4,65	3,07	1,56
168,00	99,01	69,37	45,32	17,58	11,22	5,35	1,76	1,55	0,91	0,50	0,36	0,28
Ce	99,01	69,37	45,32	17,58	11,22	5,35	1,76	1,55	0,91	0,50	0,36	0,28

q	51,09	33,95	29,47	31,73	22,93	12,66	11,08	7,88	5,84	4,15	2,70	1,29
logCe	1,995681	1,841151	1,65626	1,245	1,05	0,728	0,247	0,191	-0,04	-0,3	-0,44	-0,56
logq	1,708329	1,530845	1,46943	1,501	1,36	1,102	1,044	0,897	0,766	0,618	0,432	0,109

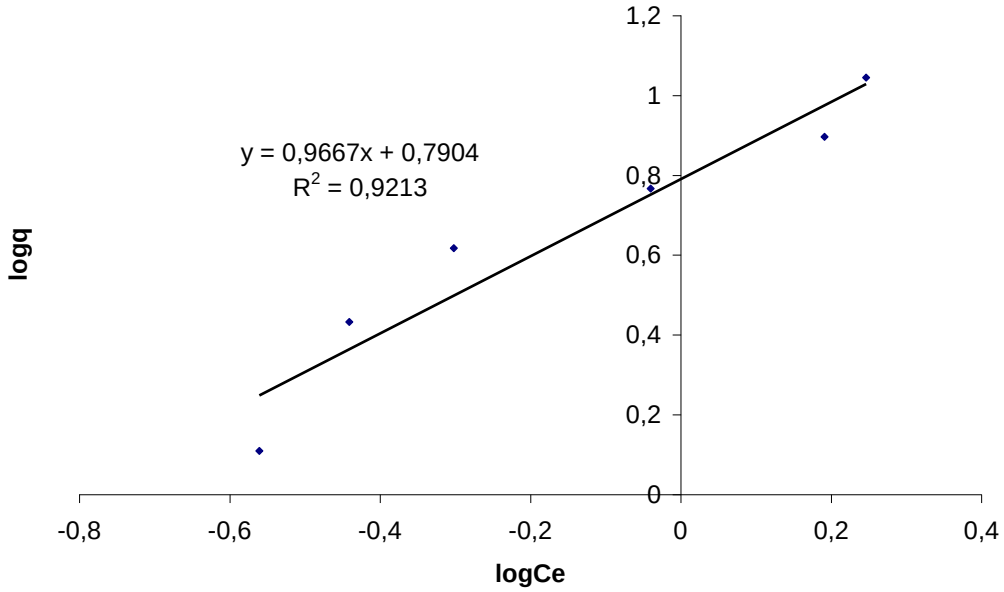
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,7904**
1/n	**0,9667**
KF	**6,1720**
n	**1,0344**
R	**0,9598**
R^2	**0,9213**

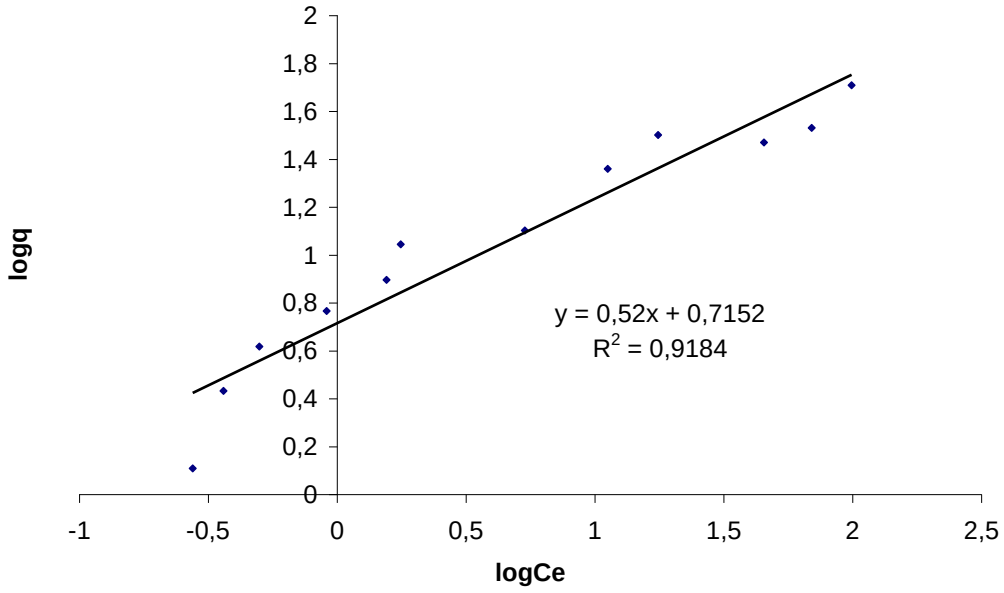
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,715171**
1/n	**0,520023**
KF	**5,19004**
n	**1,922991**
R	**0,958357**
R^2	**0,918447**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 6

Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160ºC +40min

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ºC	100 º C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	133,96	112,33	81,64	52,79	33,99	21,32	14,75	10,46	7,03	4,66	3,03	1,48
168,00	110,43	77,52	48,23	21,56	17,32	9,24	1,87	1,88	1,60	0,67	0,46	0,37
Ce	110,43	77,52	48,23	21,56	17,32	9,24	1,87	1,88	1,60	0,67	0,46	0,37
q	23,53	34,81	33,41	31,23	16,66	12,08	12,87	8,58	5,44	3,99	2,57	1,11
logCe	2,043105	1,8894	1,68336	1,334	1,239	0,966	0,273	0,274	0,204	-0,17	-0,34	-0,43
logq	1,371589	1,541744	1,52383	1,495	1,222	1,082	1,11	0,934	0,735	0,601	0,41	0,044

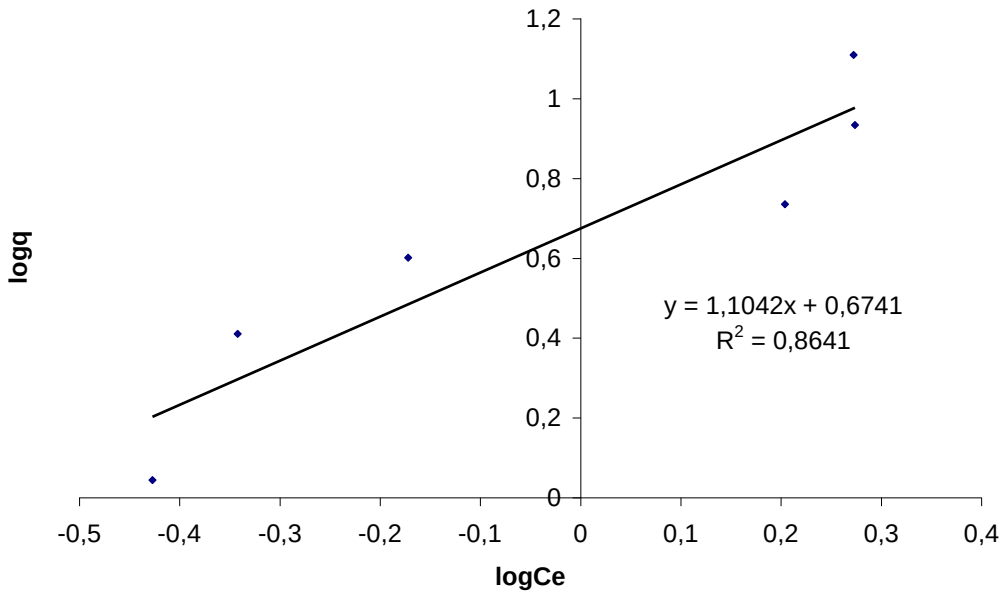
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,6741**
1/n	**1,1042**
KF	**4,7217**
n	**0,9056**
R	**0,9296**
R^2	**0,8641**

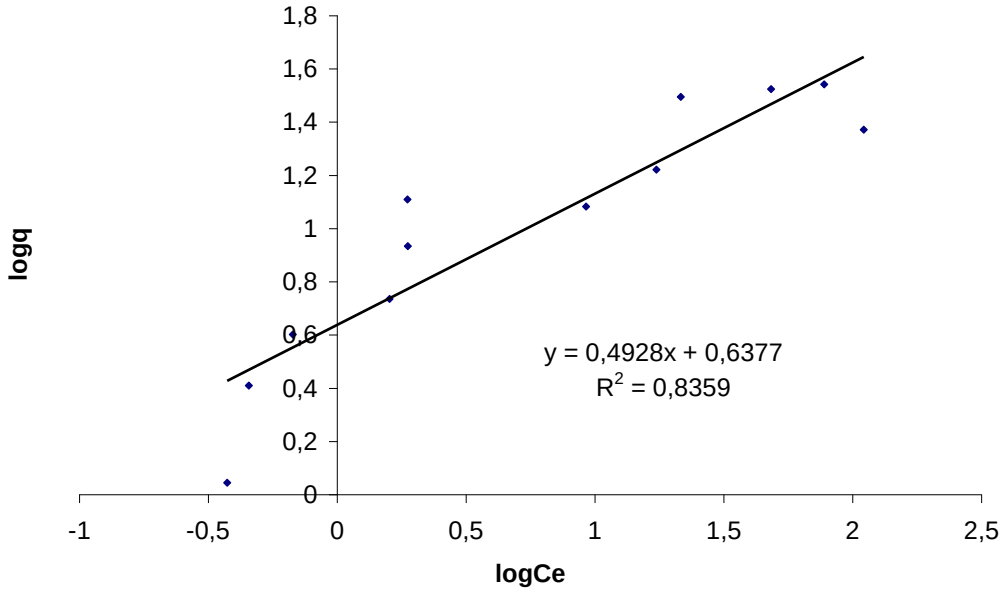
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,637703**
1/n	**0,49284**
KF	**4,342128**
n	**2,029057**
R	**0,914286**
R^2	**0,835919**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 7

Άχυρο κριθαριού αυτουδρόλυση 160ºC +50min

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ºC	100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	135,76	103,05	79,81	50,42	34,09	15,06	12,46	9,79	7,07	4,80	3,06	1,66
168,00	108,95	71,03	41,59	22,38	12,27	6,95	2,97	1,75	0,71	0,65	0,48	0,23
Ce	108,95	71,03	41,59	22,38	12,27	6,95	2,97	1,75	0,71	0,65	0,48	0,23
q	26,81	32,02	38,22	28,04	21,82	8,11	9,49	8,04	6,37	4,15	2,58	1,43
logCe	2,037229	1,851466	1,61895	1,35	1,089	0,842	0,473	0,244	-0,15	-0,19	-0,32	-0,64
logq	1,42826	1,505387	1,58229	1,448	1,339	0,909	0,977	0,905	0,804	0,618	0,412	0,156

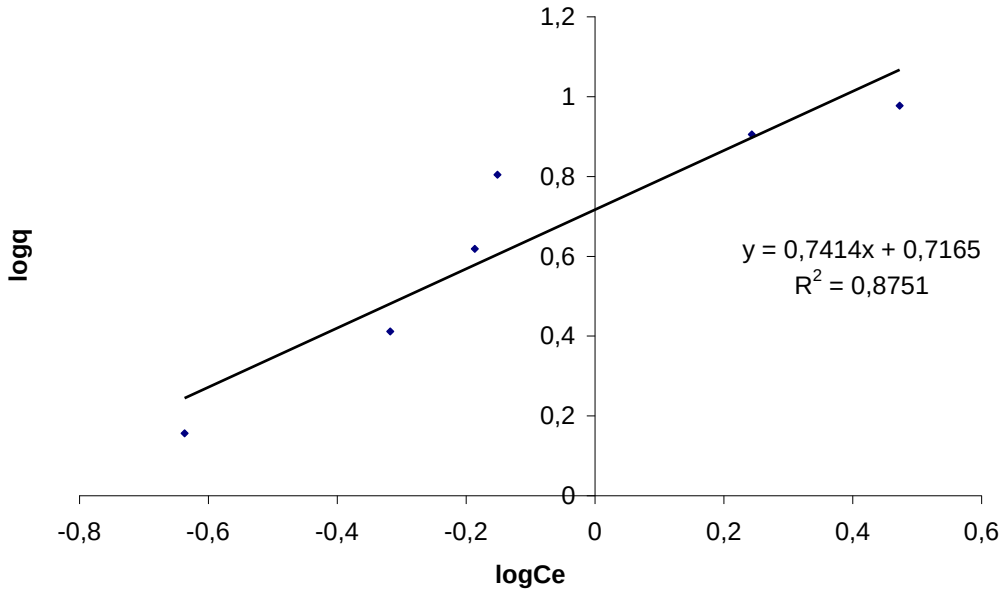
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,7165**
1/n	**0,7414**
KF	**5,2061**
n	**1,3489**
R	**0,9355**
R^2	**0,8751**

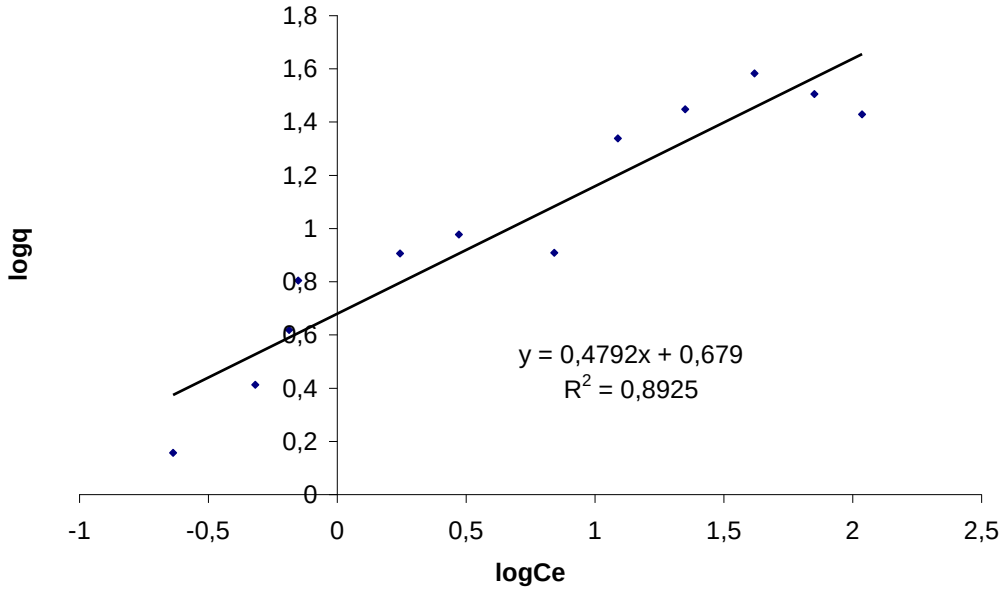
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,678986**
1/n	**0,479238**
KF	**4,775141**
n	**2,086644**
R	**0,944702**
R^2	**0,892463**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 8

Άχυρο κριθαριού 0.045N H_2SO_4 160ºC +0min

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση ºC 100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	136,37	104,19	80,12	54,14	36,72	14,78	12,86	10,28	6,86	4,31	2,75	1,41
168,00	102,01	69,85	36,16	24,86	12,10	5,39	2,97	1,01	0,66	0,34	0,22	0,17
Ce	102,01	69,85	36,16	24,86	12,10	5,39	2,97	1,01	0,66	0,34	0,22	0,17
q	34,36	34,34	43,97	29,28	24,62	9,39	9,89	9,27	6,20	3,97	2,53	1,24
logCe	2,00866	1,844151	1,55821	1,395	1,083	0,732	0,472	0,005	-0,18	-0,47	-0,66	-0,77
logq	1,536059	1,535808	1,64312	1,467	1,391	0,973	0,995	0,967	0,792	0,599	0,404	0,095

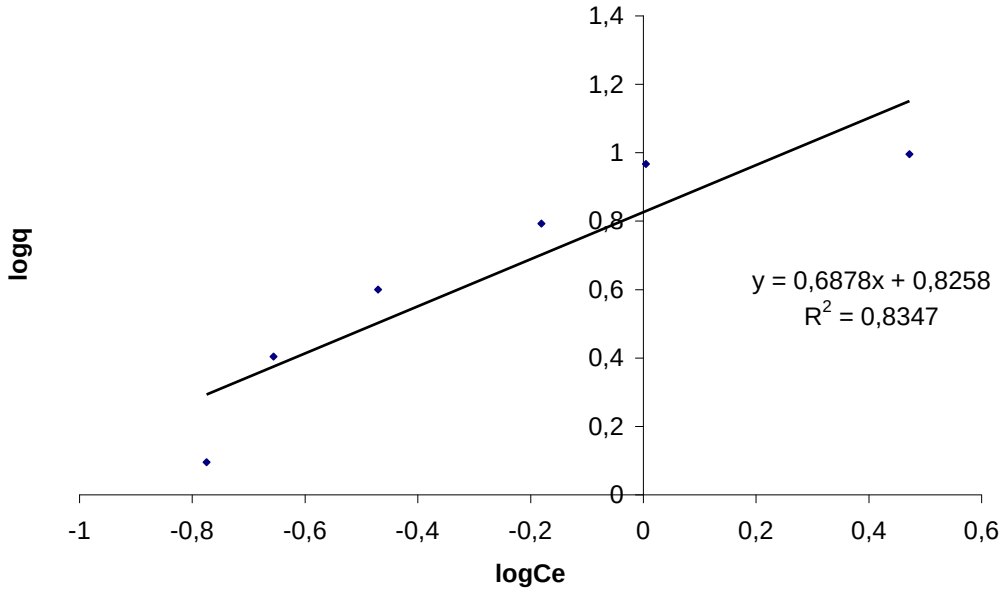
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,8258**
1/n	**0,6878**
KF	**6,6964**
n	**1,4539**
R	**0,9136**
R^2	**0,8347**

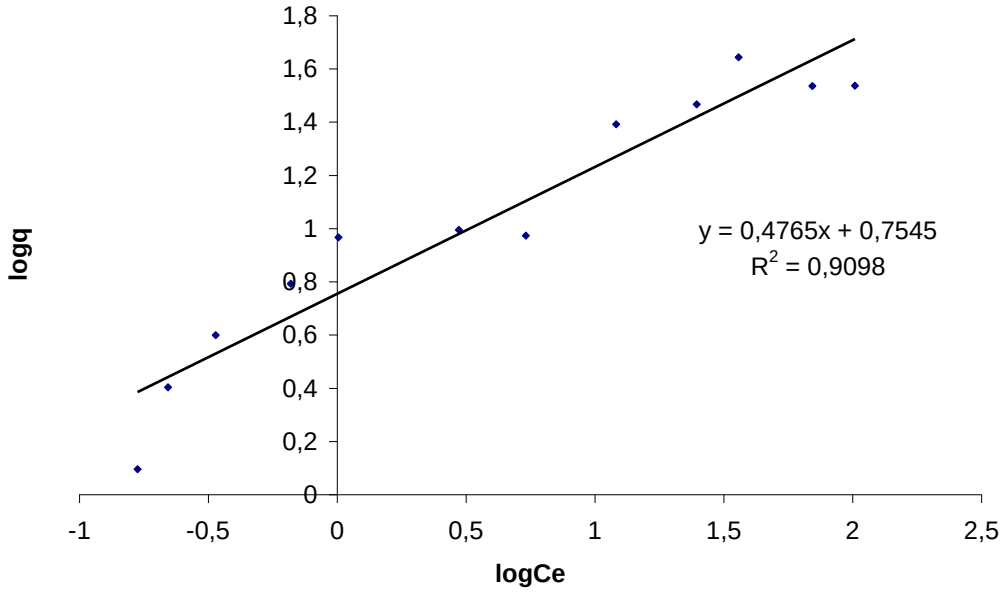
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,754458**
1/n	**0,476546**
KF	**5,681437**
n	**2,098433**
R	**0,953837**
R^2	**0,909805**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 9

Άχυρο κριθαριού 0.045N H_2SO_4 160ºC +10min

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ºC	100 º C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	143,41	99,78	77,79	48,58	30,59	18,21	13,41	10,43	7,37	4,66	3,21	1,66
168,00	106,86	72,47	44,83	18,99	10,25	5,06	2,60	1,97	0,85	0,47	0,31	0,23
Ce	106,86	72,47	44,83	18,99	10,25	5,06	2,60	1,97	0,85	0,47	0,31	0,23
q	36,55	27,31	32,95	29,59	20,35	13,15	10,82	8,45	6,52	4,19	2,90	1,43
logCe	2,028832	1,860138	1,65161	1,279	1,011	0,704	0,414	0,295	-0,07	-0,33	-0,51	-0,64
logq	1,562837	1,436343	1,51791	1,471	1,308	1,119	1,034	0,927	0,814	0,622	0,462	0,154

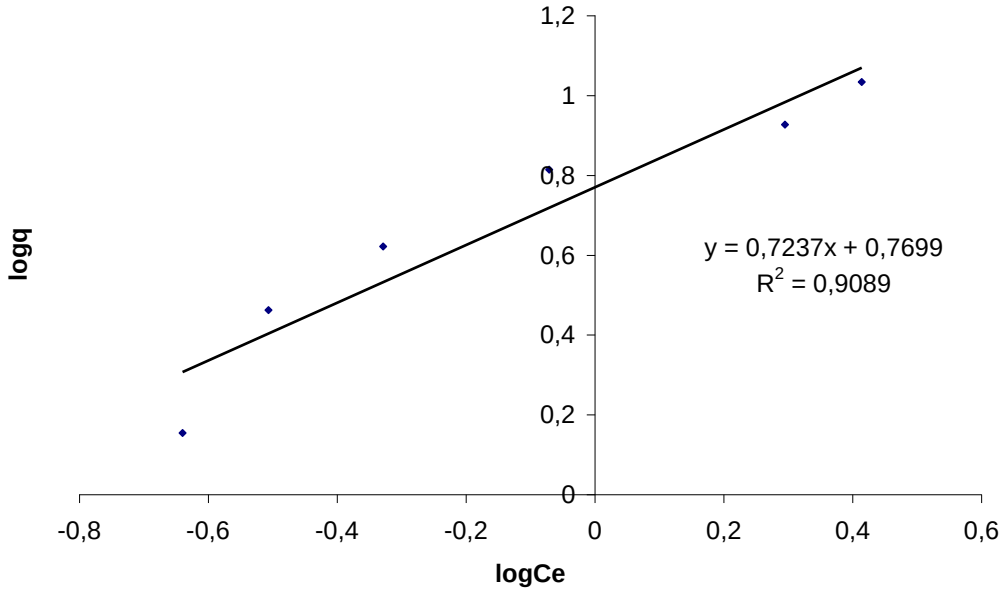
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,7699**
1/n	**0,7237**
KF	**5,8870**
n	**1,3817**
R	**0,9533**
R^2	**0,9089**

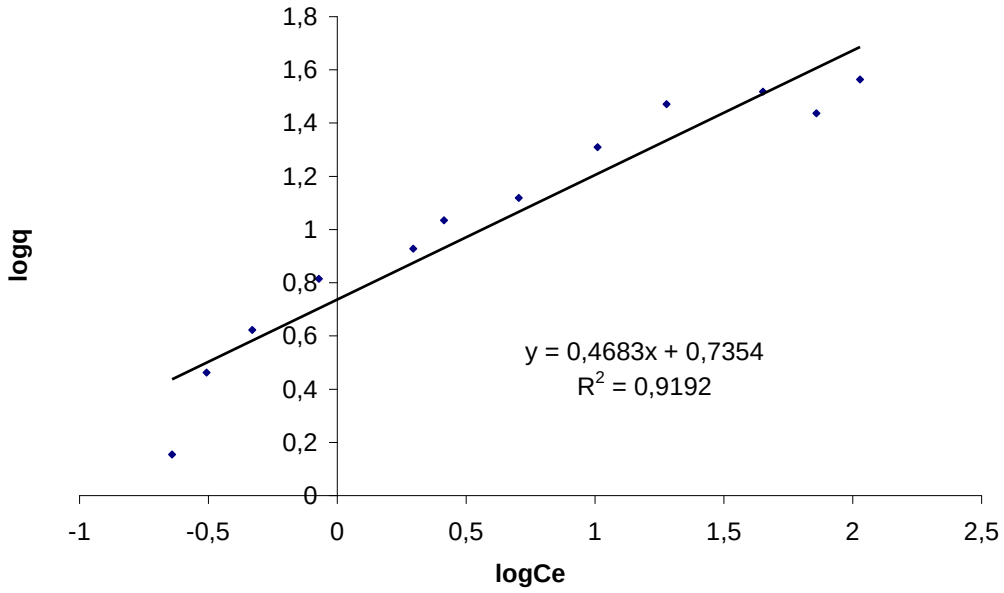
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,735403**
1/n	**0,46826**
KF	**5,437541**
n	**2,135564**
R	**0,958762**
R^2	**0,919224**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 10

Άχυρο κριθαριού 0.045N H_2SO_4 160ºC +20min

Άχυρο 0,5 gr

Methylene Blue 20 mg/L + νερό 500 ml

Προσρόφηση ºC 100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	150,53	110,39	82,76	54,87	44,06	37,23	12,95	11,13	7,08	4,55	3,20	1,73
168,00	100,31	67,79	40,86	22,82	12,85	6,32	2,13	1,56	1,65	0,50	0,44	0,29
Ce	100,31	67,79	40,86	22,82	12,85	6,32	2,13	1,56	1,65	0,50	0,44	0,29
q	50,23	42,59	41,90	32,05	31,20	30,91	10,82	9,57	5,43	4,05	2,76	1,44
logCe	2,001328	1,831182	1,6113	1,358	1,109	0,801	0,329	0,194	0,218	-0,3	-0,36	-0,53
logq	1,70093	1,629333	1,62223	1,506	1,494	1,49	1,034	0,981	0,735	0,607	0,441	0,158

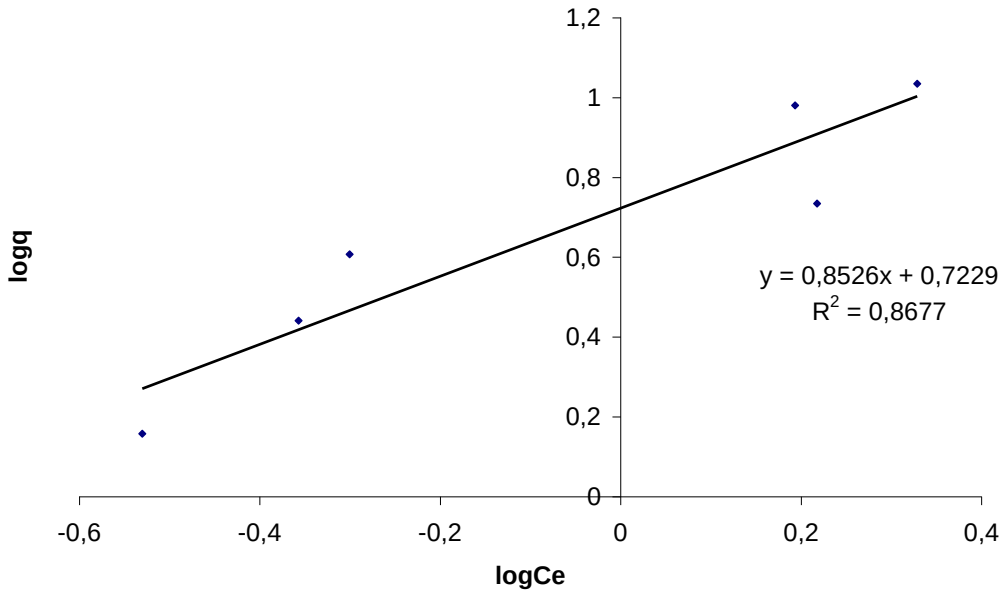
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,7229**
1/n	**0,8526**
KF	**5,2828**
n	**1,1729**
R	**0,9315**
R^2	**0,8677**

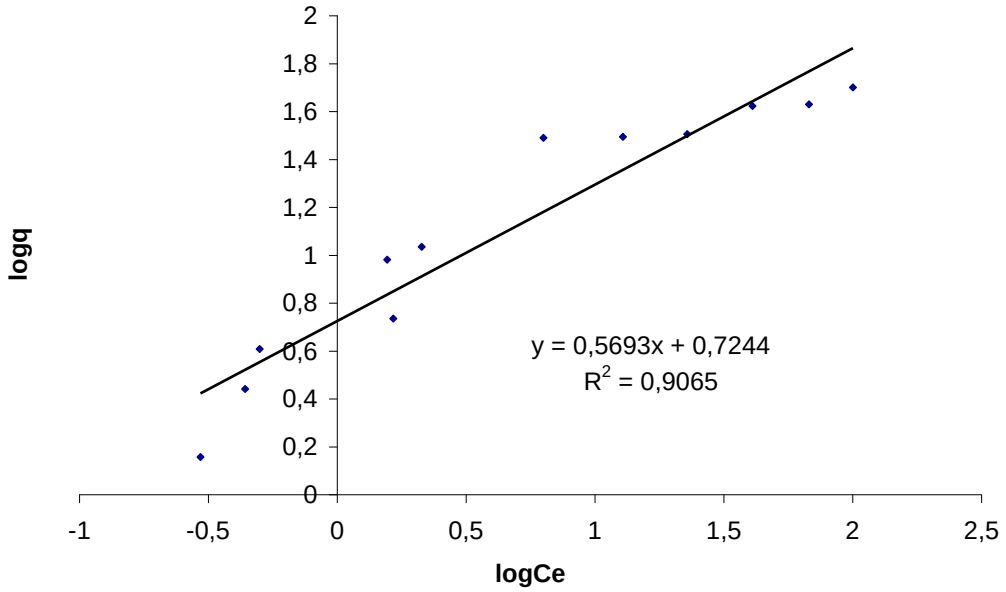
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,724443**
1/n	**0,569291**
KF	**5,302043**
n	**1,756572**
R	**0,95209**
R^2	**0,906475**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



<u>ΠΕΙΡΑΜΑ</u> : 11

Άχυρο κριθαριού 0.045N H_2SO_4 160ºC +40min

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ºC	100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	137,65	104,55	79,81	53,82	34,58	15,90	13,32	9,82	7,09	4,61	2,97	1,56
168,00	104,12	72,09	43,44	17,10	11,08	5,24	1,91	1,31	1,12	0,56	0,21	0,11
Ce	104,12	72,09	43,44	17,10	11,08	5,24	1,91	1,31	1,12	0,56	0,21	0,11
q	33,54	32,46	36,37	36,72	23,50	10,66	11,42	8,51	5,97	4,05	2,76	1,44
logCe	2,017516	1,857876	1,63788	1,233	1,044	0,719	0,28	0,117	0,05	-0,25	-0,68	-0,95
logq	1,525507	1,511369	1,5607	1,565	1,371	1,028	1,058	0,93	0,776	0,607	0,441	0,16

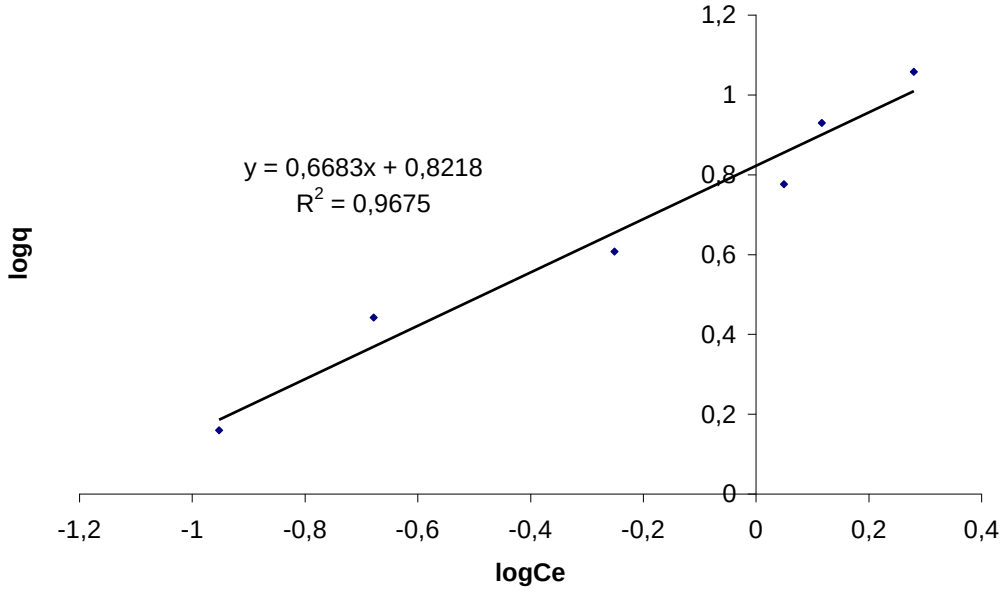
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,8218**
1/n	**0,6683**
KF	**6,6342**
n	**1,4964**
R	**0,9836**
R^2	**0,9675**

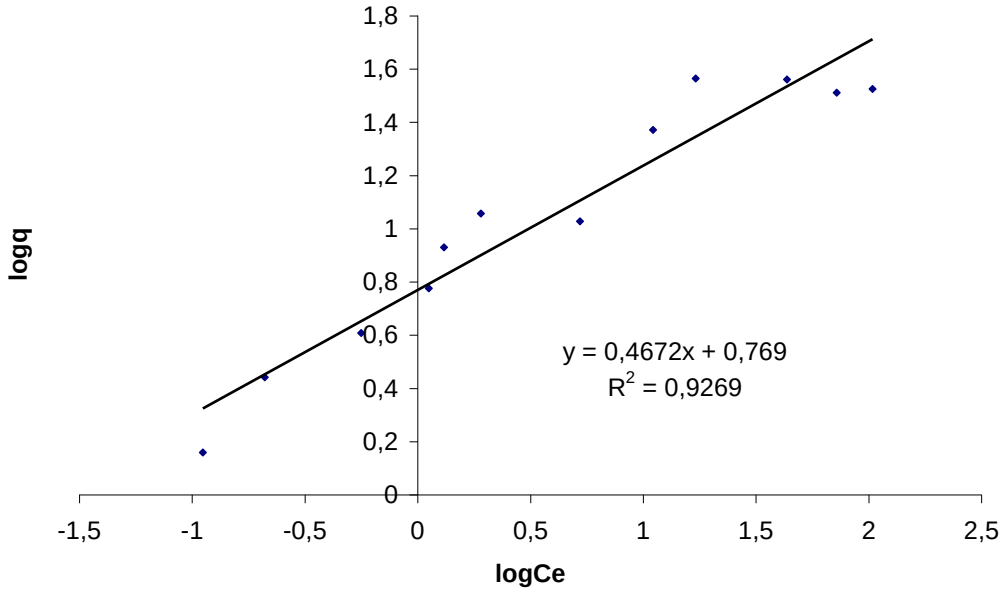
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,768968**
1/n	**0,467225**
KF	**5,874467**
n	**2,140295**
R	**0,962747**
R^2	**0,926882**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων



ΠΕΙΡΑΜΑ : 12

Άχυρο κριθαριού 0.045N H_2SO_4 160ºC +50min

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ºC	100 ºC

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	130,59	103,46	81,40	56,98	37,61	23,37	12,79	9,71	6,96	4,28	3,16	1,43
168,00	102,35	80,59	54,80	27,81	11,62	5,37	3,23	2,00	0,87	0,54	0,39	0,23
Ce	102,35	80,59	54,80	27,81	11,62	5,37	3,23	2,00	0,87	0,54	0,39	0,23
q	28,24	22,87	26,60	29,17	25,98	18,00	9,55	7,70	6,10	3,74	2,77	1,20
logCe	2,010094	1,906281	1,73874	1,444	1,065	0,73	0,509	0,301	-0,06	-0,27	-0,41	-0,64
logq	1,450791	1,359307	1,42491	1,465	1,415	1,255	0,98	0,887	0,785	0,573	0,443	0,079

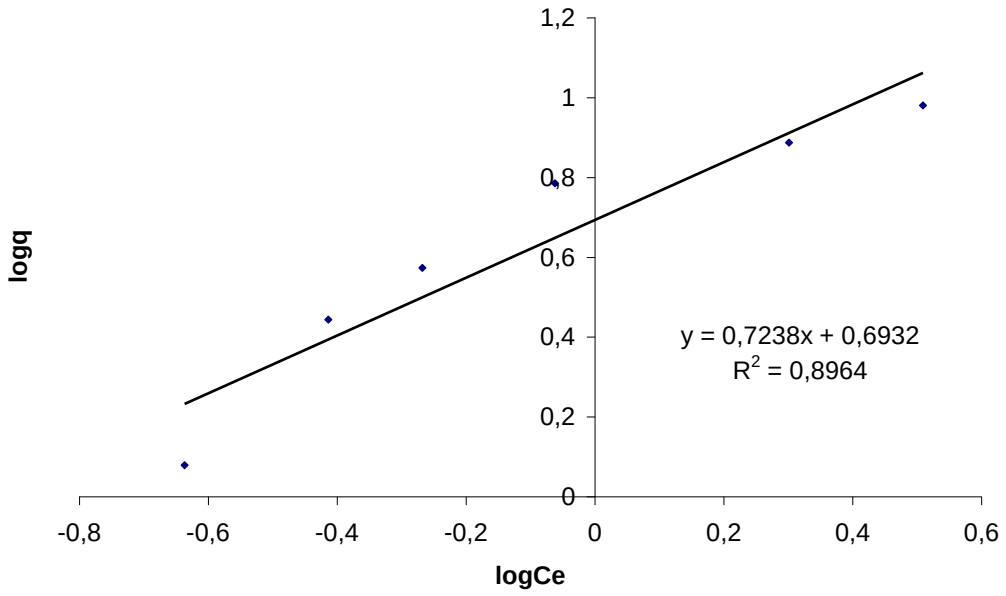
Για αραιά διαλύματα

logKF	**0,6932**
1/n	**0,7238**
KF	**4,9343**
n	**1,3817**
R	**0,9468**
R^2	**0,8964**

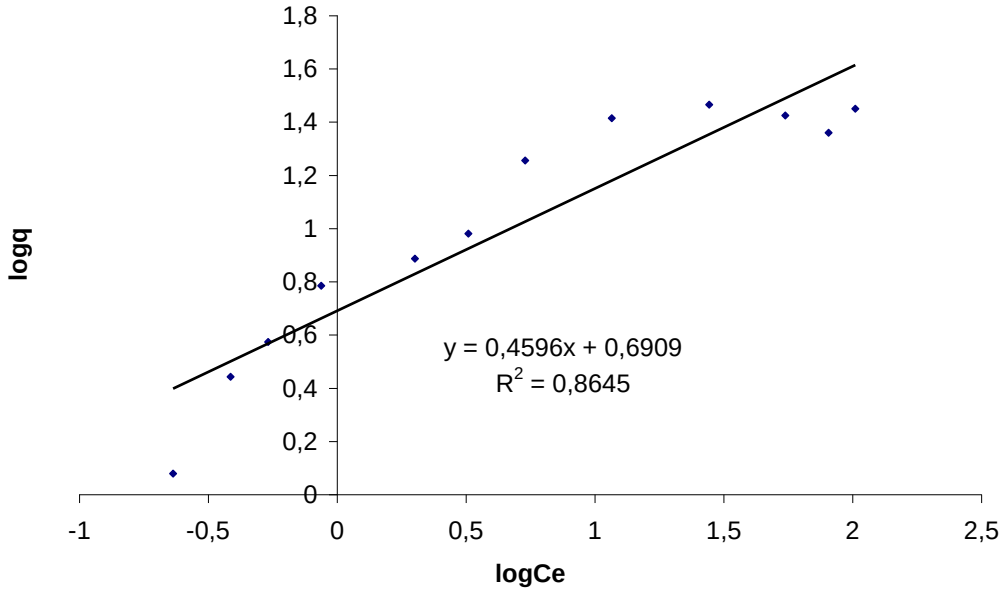
Για όλα τα διαλύματα

logKF	**0,690893**
1/n	**0,459649**
KF	**4,907872**
n	**2,175574**
R	**0,929799**
R^2	**0,864526**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων



Γράφημα όλων των διαλυμάτων

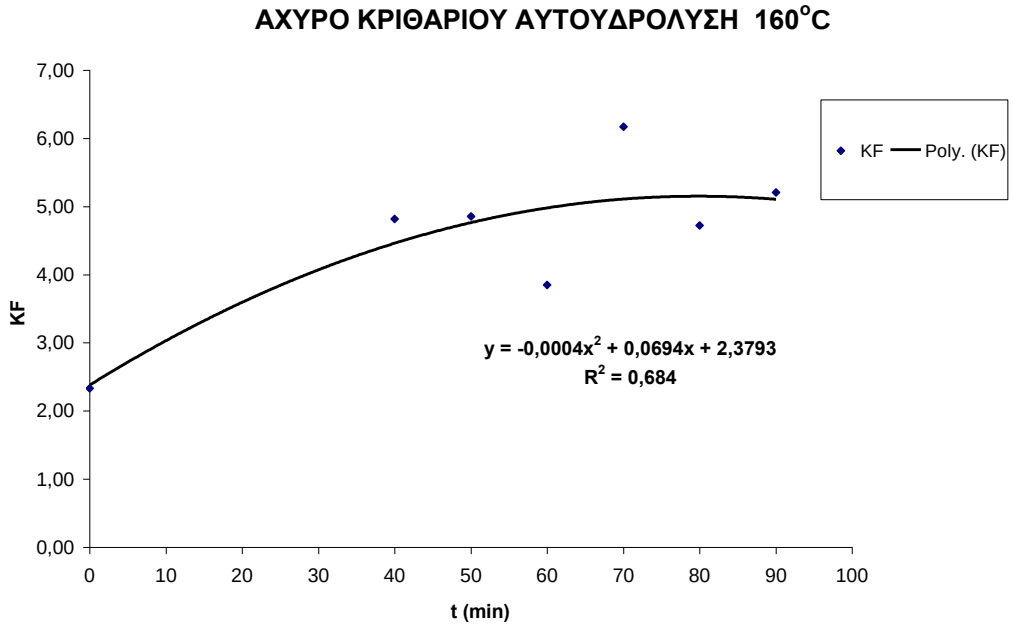


ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ

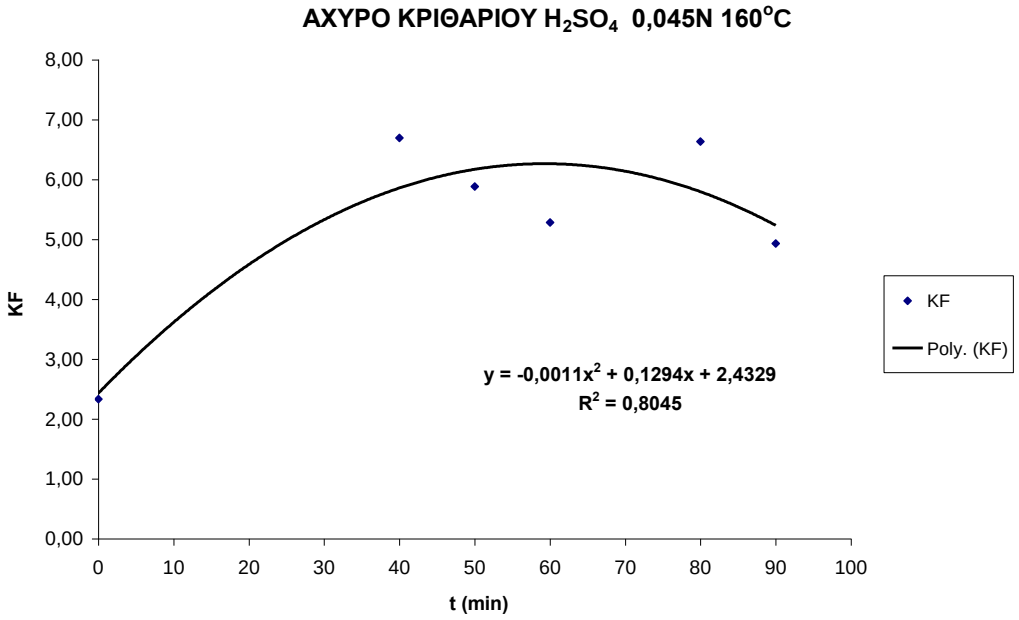
ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 160^0C

t	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
$\log K_F$	0,6827	0,6859	0,5854	0,7904	0,6741	0,7165
1/n	0,8106	0,8884	0,6155	0,9667	1,1042	0,7414
K_F	4,8166	4,8522	3,8494	6,1720	4,7217	5,2061
n	1,2337	1,1256	1,6247	1,0344	0,9056	1,3489
R	0,9474	0,9657	0,9360	0,9598	0,9296	0,9355
R^2	0,8975	0,9327	0,8761	0,9213	0,8641	0,8751



ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N H_2SO_4 160^{0}C

t	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
logK_F	0,8258	0,7699	0,7229		0,8218	0,6932
1/n	0,6878	0,7237	0,8526		0,6683	0,7238
K_F	6,6964	5,8870	5,2828		6,6342	4,9343
n	1,4539	1,3817	1,1729		1,4964	1,3817
R	0,9136	0,9533	0,9315		0,9836	0,9468
R^2	0,8347	0,9089	0,8677		0,9675	0,8964

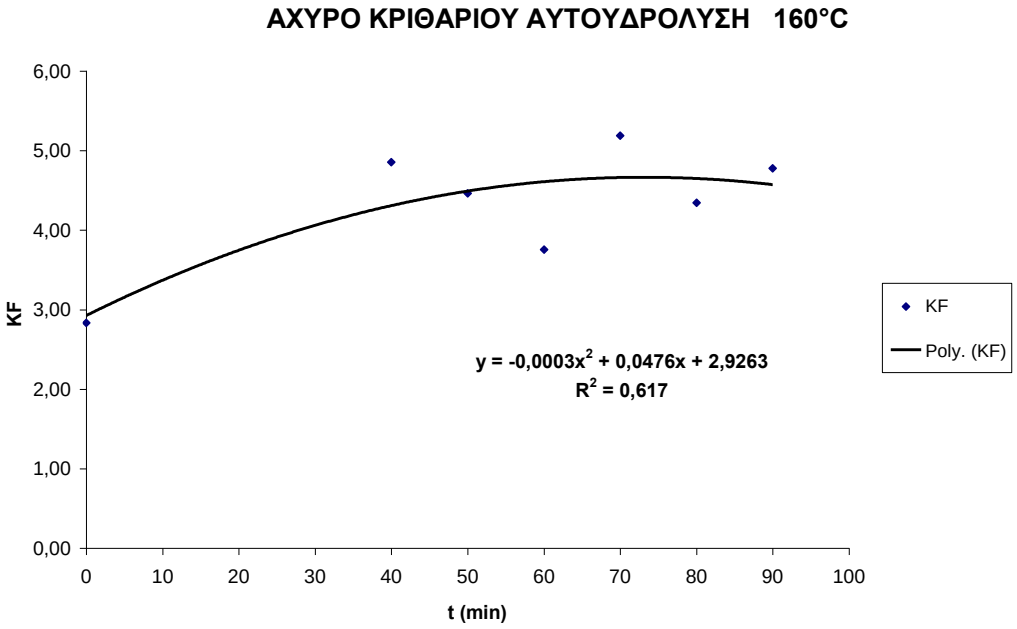


ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ **ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ**

ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ

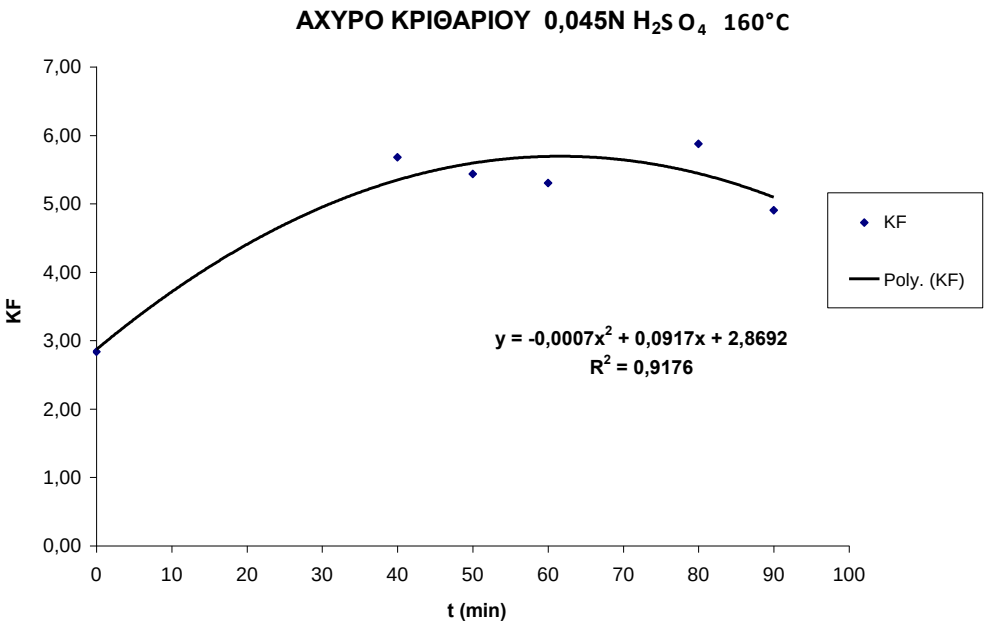
ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 160^0C

t	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
$\log K_F$	0,6864	0,6498	0,57455	0,715171	0,637703	0,67899
1/n	0,6016	0,5553	0,61991	0,520023	0,49284	0,47924
K_F	4,8570	4,4644	3,75447	5,19004	4,342128	4,77514
n	1,6621	1,8009	1,61313	1,922991	2,029057	2,08664
R	0,9669	0,9565	0,91648	0,958357	0,914286	0,9447
R^2	0,9350	0,9148	0,83993	0,918447	0,835919	0,89246



ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N H_2SO_4 160^0C

t	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
$\log K_F$	0,7545	0,7354	0,7244		0,768968	0,69089
1/n	0,4765	0,4683	0,5693		0,467225	0,45965
K_F	5,6814	5,4375	5,3020		5,874467	4,90787
n	2,0984	2,1356	1,7566		2,140295	2,17557
R	0,9538	0,9588	0,9521		0,962747	0,9298
R^2	0,9098	0,9192	0,9065		0,926882	0,86453


ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N H2SO4 160°C
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
KF
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
t (min)
y = -0,0007x2 + 0,0917x + 2,8692
R2 = 0,9176
KF
Poly. (KF)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των πειραμάτων επιβεβαιώνεται η ισχύς της εξίσωσης του Freundlich για αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις καθώς τα πειραματικά δεδομένα διαγράφουν ευθεία γραμμή με R^2 σχεδόν ίσο με 1 και η σταθερά και η παράμετρος της κλίσης έχουν μεγάλες απόλυτες τιμές. Παράλληλα από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των αραιών διαλυμάτων που παρατίθενται στην ενότητα 5 παρατηρούμε:

- Για το γράφημα που αφορά το ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ στους 160ºC ο συντελεστής συσχέτισης R^2 ισούται με 0,617 ξεπερνώντας την οριακή τιμή του 0,25 και συνεπώς η capacity KF συσχετίζεται με την προκατεργασία των υλικών.R^2=0,617>0,25 Υπάρχει συσχέτιση δηλαδή ανάμεσα στην capacity KF και στο χρόνο κατεργασίας του υλικού. Δηλαδή ως γενικό συμπέρασμα όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας του υλικού στην ίδια θερμοκρασία (160°C) τόσο βελτιώνεται η δυναμικότητα προσρόφησης (capacity KF) του υλικού.
- Για το γράφημα που αφορά το ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ 0,045N H_2SO_4 στους 160 ºC ο συντελεστής συσχέτισης R^2 = 0,9176 ξεπερνάει την οριακή τιμή 0,25 άρα υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της δυναμικότητας προσρόφησης (capacity) KF και του χρόνου κατεργασίας. R^2=0,9176>0,25 Δηλαδή η αύξηση του χρόνου κατεργασίας στην ίδια θερμοκρασία (160 °C) επηρεάζει την δυναμικότητα προσρόφησης (capacity KF) του υλικού. Σε μικρό χρόνο προκατεργασίας παρατηρείται αισθητή αύξηση της δυναμικότητας προσρόφησης ενώ με την αύξηση του χρόνου προκατεργασίας παρατηρούμε μια μικρή μείωση.

Τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των διαλυμάτων που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 6 επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα όπως διατυπώθηκαν για τα αραιά διαλύματα .Παρατηρώντας τον συντελεστή συσχέτισης των συγκεντρωτικών για όλα τα διαλύματα οδηγούμαστε στα ίδια συμπεράσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. Sci.Tot.Envir. 1987; 66: 269.

2. Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Biores.Techn. 2003; 88: 143.

4. Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 2002; B92: 263.

5. Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J Hazard. Mater. 114(1-3) (2004) 167.

6. Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

7. Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. Water Pollution IV: Modelling, Measuring and Prediction, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

8. Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. J.Chem.Soc. 1920; 42.

9. Carrillo F, Lis MJ, Valldeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. Dyes & Pigments. 2002; 53: 129.

10. Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004; 238: 51.

11. Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Proc.Biochem. 2003, in press.

12. Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. J. Am.Wat.Works Assoc. 1987; 79 (1): 33.

13. Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

14. El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. Surface Techn. 1978; 7(3): 209.

15. Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. Biores.Techn. 2003; 89: 121.

16. Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. Chem. Eng. 1973; 80 (19): 133.

17. Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. Polym.-Plast.Techol.&Eng. 1997; 36(6): 963.

18. Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. Carbon. 1979; 17(2): 97.

19. Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Dyes & Pigments. 2001; 51: 25.

20. Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hall. Biores.Techn. 1999; 68: 205.

21. McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. Chem. Eng.&Proc. 1987; 22(3): 145.

22. Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res. 2001; 35 (14): 3357.

23. Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. 2002; B90: 189.

24. Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. 'Waste' coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. Biom.Bioenerg. 2001; 21: 477.

25. Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management. 2001; 21: 381.

26. Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 1997; 66: 223.

27. Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. Wat.Sci. & Techn. 1999 ; 40(7): 133.

28. Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Biores.Techn. 2000; 72: 219.

29. Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. J.Am.Wat. Works Assoc. 1980; 72(1): 50.

30. Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 1978; 50 (5): 926.

31. Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Biores.Techn. 2001; 80: 233.

32. Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Biores.Techn. 2002; 85: 43.

33. Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Res. 2002; 36: 2824.

34. Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. Biores.Techn., 2002; 85: 119.

35. Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945; 17: 35.

36. Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Textile Res. J. 1959 ; 29: 786.

37. Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 2002; B95: 137.

38. Somogyi M. Notes on Sugar Determination. J. Biol. Chem. 1952; 195: 19.

39. Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

40. Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. Eur. Polym. J. 1973 ; 9 : 525.

41. Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl2 activation. Chemosphere. 2001; 45: 51.

42. Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. J. Water Poll. Contr. Fed. 1981; 53 (11): 1585.

43. Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J. 2001; 83: 201.

44. Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. Chem.Eng.J. 2001; 84: 125.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

Αν I_0 και I_1 οι εντάσεις της προσπίπτουσας σε ένα διάλυμα και της εξερχόμενης από αυτό ακτινοβολίας, αντίστοιχα, τότε ο λόγος I_0/I_1 δίνεται από τη σχέση:

$$-\log\frac{I_1}{I_0} = \varepsilon * c * l$$

(Νόμος Beer-Lambert)

όπου ο αριστερός όρος της ισότητας λέγεται απορρόφηση Α (παλαιότερα οπτική πυκνότητα),

ε = μοριακός συντελεστής απορρόφησης (παλαιότερα συντελεστής απόσβεσης), εξαρτώμενος από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (1/M*cm)

c = συγκέντρωση του διαλύματος (M)

l = μήκος διαδρομής που ακολουθεί η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα (cm).

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά τη διαπερατότητα $T = I_1/I_0$ και τη δίνει ως κλάσμα ή ποσοστό στην περιοχή 0-1 ή 0-100%, αντίστοιχα. Σε ιδιαίτερη κλίμακα ανάγνωσης δίνει κατευθείαν την απορρόφηση

$$A = -\log \frac{I_1}{I_o}$$

Αν μετρήσουμε την απορρόφηση n διαλυμάτων διαφορετικής (γνωστής) συγκέντρωσης C_i (i = 1, 2, 3, …, n) σε διαλυμένη ουσία τότε είναι δυνατό να απεικονίσουμε τα ζεύγη C_i, A_i ως σημεία σε χαρτί millimetre και να χαράξουμε την πλησιέστερη προς αυτά ευθεία που διέρχεται και από την αρχή των αξόνων, αφού η έκφραση

$$A = b * C, \; b = \varepsilon * l \quad (1)$$

είναι απλή αναλογική σχέση χωρίς σταθερό όρο. Είναι αυτονόητο ότι, για να χρησιμοποιηθεί αυτή η σχέση, πρέπει να χρησιμοποιούνται κυψελίδες ίσου πάχους ώστε το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας να μένει σταθερό.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια, η ευθεία δεν χαράσσεται ελεύθερα με το χέρι, αλλά υπολογίζεται η κλίση b με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία εξάγεται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i A_i}{\sum_{i=1}^{n} C_i^{\,2}} \quad (2)$$

Στη συνέχεια δίνεται διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης C_χ της ίδιας διαλυμένης ουσίας, του οποίου μετρείται η απορρόφηση A_χ. Με τη βοήθεια της (1) υπολογίζεται η τιμή της άγνωστης συγκέντρωσης C_χ, αφού η τιμή της παραμέτρου b έχει εκτιμηθεί προηγούμενα από τη σχέση (2).

Όταν είναι γνωστή η περιοχή στην οποία λαμβάνει τιμές η C_χ, τότε μετρούμε την απορρόφηση A_i διαλυμάτων συγκέντρωσης C_i, i = 1, 2, 3, …, n που καλύπτουν την περιοχή αυτή και απεικονίζουμε τις μετρήσεις αυτές σε χαρτί millimetre ή με τη βοήθεια H/Y ως διαγράμματα διασποράς των μετρήσεων (scatter diagram). Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν μη γραμμική πορεία, τότε η άγνωστη συγκέντρωση C_χ προσδιορίζεται με μέτρηση της απορρόφησης A_χ και παρεμβολή Lagrange, η οποία επιτυγχάνεται με το αντίστοιχο πρόγραμμα H/Y. Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν γραμμική πορεία, τότε χρησιμοποιείται το γραμμικό υπόδειγμα με σταθερό όρο

$$A = a + bC,$$

του οποίου οι τιμές των παραμέτρων α, b εκτιμώνται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$a = \frac{\left(\sum A_i\right)\left(\sum C_i^{\,2}\right) - \left(\sum C_i\right)\left(\sum C_i A_i\right)}{n\sum C_i^{\,2} - \left(\sum C_i\right)^2}$$

$$b = \frac{n\sum C_i A_i - \left(\sum C_i\right)\left(\sum A_i\right)}{n\sum C_i^{\,2} - \left(\sum C_i\right)^2}$$

Αφού εκτιμηθούν οι τιμές των α, b, τίθενται στη σχέση A = α + bC και υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση C_χ του διαλύματος του οποίου μετράται η απορρόφηση A_χ. Η εκτίμηση του σφάλματος $S_{C\chi}$, που διαπράττεται με τον υπολογισμό αυτό, είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, επειδή μετρούμε την εξαρτημένη μεταβλητή και υπολογίζουμε την ανεξάρτητη, δηλαδή ακολουθούμε πορεία αντίστροφη αυτής που υποδεικνύει η τυποποιημένη στατιστική ανάλυση. Στην περίπτωση αυτή, οι περισσότεροι αναλυτές χρησιμοποιούν τη σχέση:

$$S_{C_\chi} = \frac{S_{A/C}}{b}\left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\left(A_\chi - \overline{A}\right)^2}{b^2\sum\left(C_i - \overline{C}\right)^2}\right]^{1/2}$$

όπου

n ο αριθμός των μετρήσεων απορρόφησης ή διαλυμάτων διαφορετικής γνωστής
συγκέντρωσης (μια μέτρηση για κάθε διάλυμα)

Ā η μέση τιμή των n μετρήσεων απορρόφησης

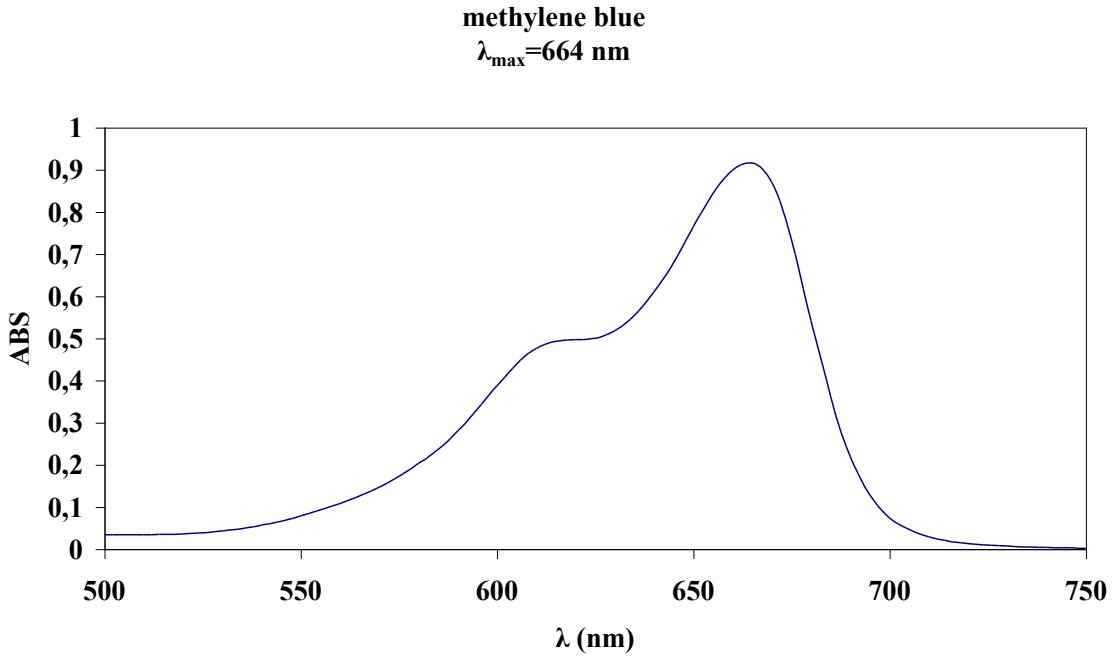
m ο αριθμός των μετρήσεων n δειγμάτων του ίδιου άγνωστου διαλύματος (μια μέτρηση για κάθε δείγμα)

A_χ η μέση τιμή των m μετρήσεων απορρόφησης

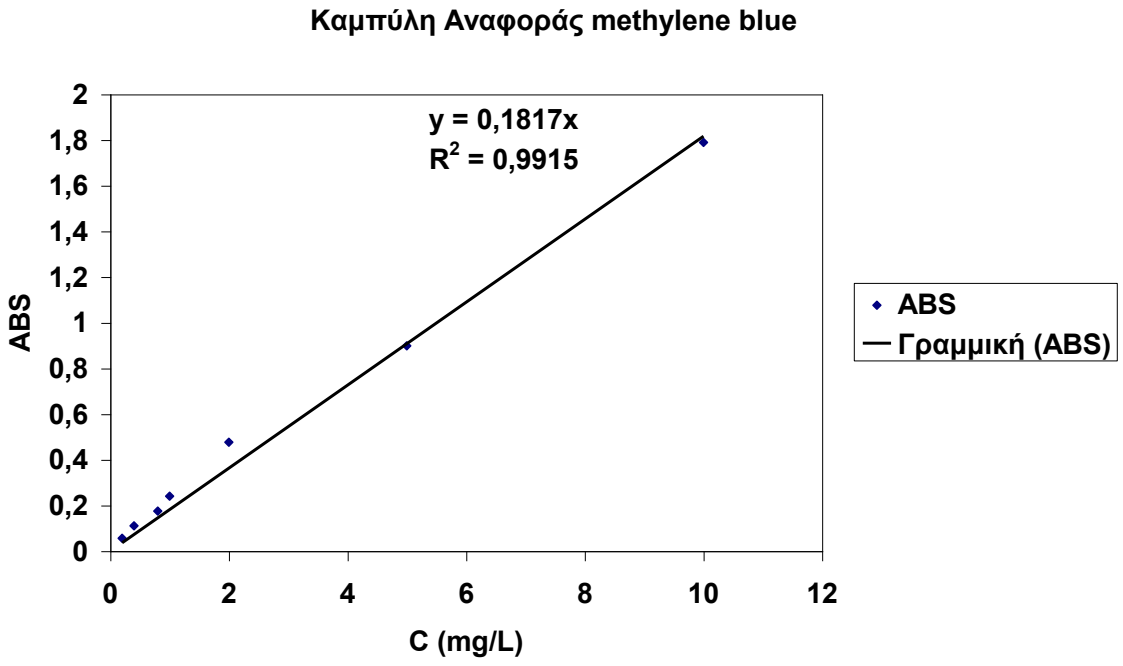
$S_{A/C}$ το σφάλμα της εκτίμησης της εξαρτημένης μεταβλητής πάνω στην ανεξάρτητη, το οποίο δίνεται από την έκφραση:

$$S_{A/C} = \left[\frac{\sum (A_i - \hat{A}_i)^2}{n-2}\right]^{1/2}$$

$\hat{A}_i = \alpha + bC_i$, i = 1, 2, …, n



Εικόνα 1: Methylene Blue



Εικόνα 2: Methylene Blue

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ METHYLENE BLUE ΣΕ ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΟΞΙΑΣ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ 160^{o}C και 240^{o}C

Εισαγωγή

1.1. Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού και στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε την διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. *Απορρόφηση* λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η *προσρόφηση* αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα:

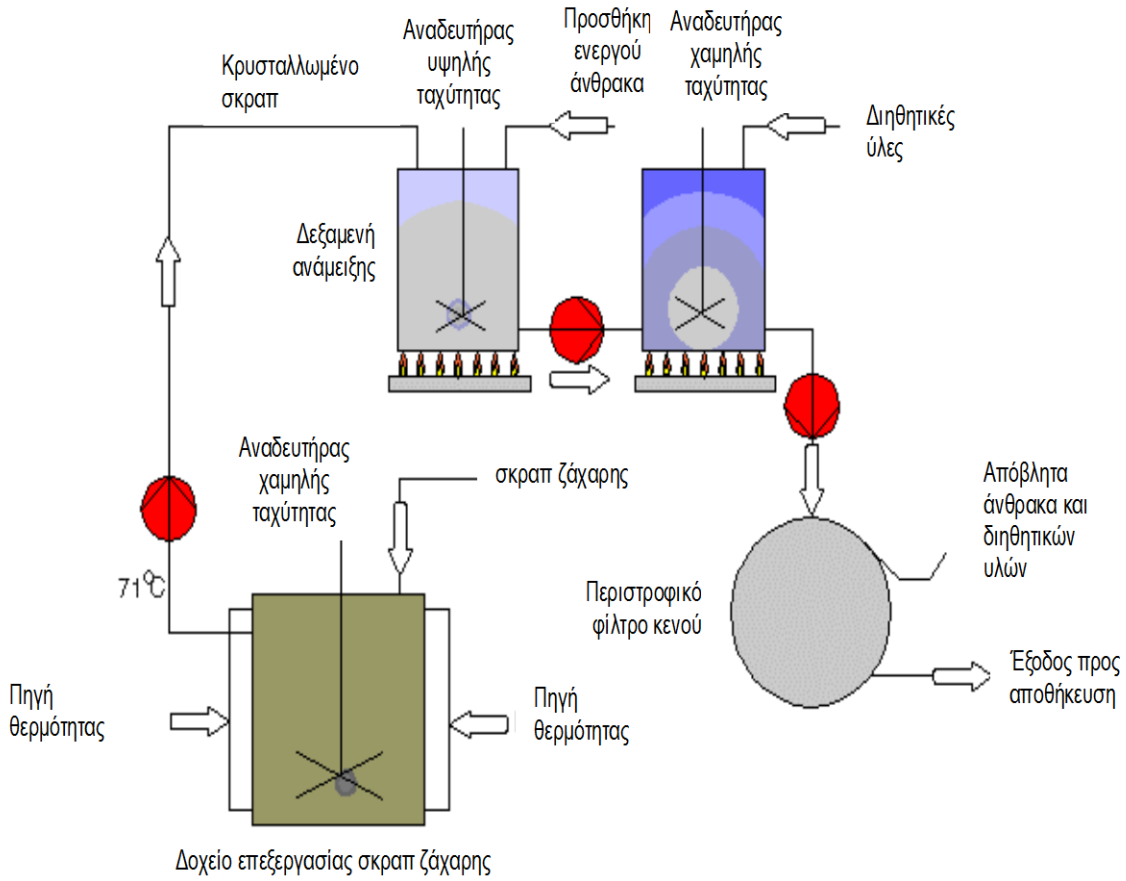
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.



Εικόνα 1 *Τυπικό διάγραμμα διεργασιών για την επεξεργασία σκραπ (καταλοίπων) ζάχαρης.*

Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσί στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.

- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.

- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότατες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg.

- Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή

ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.

- Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.

- Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας (Εικόνα 1) ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

- Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

- Η *θερμική διαδικασία* αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

    - Την εξάτμιση του νερού κοντά στους 100 ^{o}C
    - Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800 ^{0}C
    - Την ενεργοποίησή του μεταξύ 800 ^{0}C και 950 ^{0}C.

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά την διάρκεια της θερμής αναγέννησής κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης.

1.2. Ισορροπία – ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη προσρόφησης αντιπροσωπεύει τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στη ρευστή φάση και στη συγκέντρωση στα σωματίδια του προσροφητικού υλικού σε δεδομένη θερμοκρασία. Στην περίπτωση των αερίων η συγκέντρωση εκφράζεται συνήθως ως ποσοστό moles ή ως μερική πίεση, ενώ στα υγρά η συγκέντρωση μετριέται συχνά σε μονάδες μάζας ανά όγκο, όπως mg/L (ppm) ή μg/L (ppb). Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο στερεό εκφράζεται συνήθως ως μάζα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου, τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

Η ισόθερμη του Langmuir η οποία ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις προσρόφησης αερίων σε στερεό προσροφητικό μέσο. Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για ετερογενή προσρόφηση σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

1.2.1. Είδη ισόθερμων

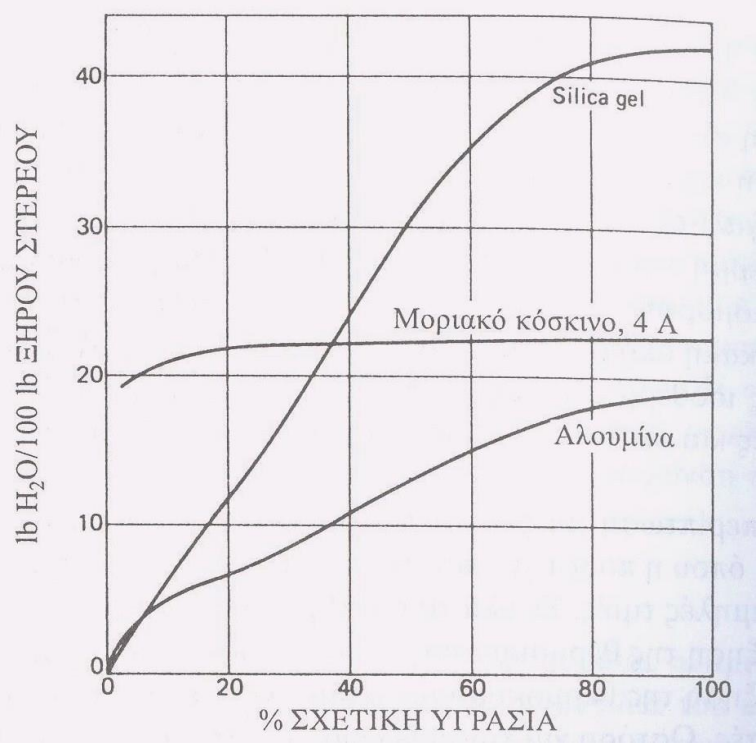
Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται μερικές τυπικές ισόθερμες. Η γραμμική ισόθερμη ξεκινά από την αρχή των αξόνων και η ποσότητα που προσροφάται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρευστού. Οι ισόθερμες που είναι κυρτές προς τα επάνω είναι οι "προτιμώμενες", επειδή μπορεί να επιτευχθεί ένα σχετικά υψηλό φορτίο στερεού όταν η συγκέντρωση στο ρευστό είναι μικρή. Η ισόθερμη Langmuir κατατάσσεται στις προτιμώμενες· όταν η σταθερά της προσρόφησης είναι μεγάλη και το γινόμενο της σταθεράς επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι πολύ μεγαλύτερο της μονάδας η ισόθερμη είναι ισχυρά προτιμώμενη, ενώ όταν το γινόμενο της σταθεράς

επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι μικρότερο της μονάδας η ισόθερμη είναι σχεδόν γραμμική. Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στην παραδοχή της ομοιόμορφης επιφάνειας, η οποία δεν ισχύει, όμως η σχέση που την περιγράφει ισχύει με καλή ακρίβεια για τα αέρια τα οποία προσροφώνται ασθενώς. Για ισχυρά προτιμώμενες ισόθερμες η εμπειρική εξίσωση Freundlich δίνει καλύτερη προσομοίωση, ιδιαίτερα για την προσρόφηση από υγρά. Η οριακή περίπτωση μιας πολύ προτιμώμενης ισόθερμης είναι η μη αντιστρεπτή προσρόφηση, όπου η ποσότητα που προσροφάται είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης μέχρι πολύ χαμηλές τιμές. Σε όλα τα συστήματα η ποσότητα που προσροφάται μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ακόμα και σε περιπτώσεις που χαρακτηρίζονται μη αντιστρεπτές. Ωστόσο για την εκρόφηση απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, όταν η προσρόφηση είναι ισχυρά προτιμώμενη ή μη αντιστρεπτή παρά όταν οι ισόθερμες είναι γραμμικές.

Μια ισόθερμη που είναι κοίλη προς τα επάνω χαρακτηρίζεται " μη προτιμώμενη" επειδή επιτυγχάνονται σχετικά χαμηλά φορτία στερεού και επειδή δημιουργεί μέσα στην κλίνη ζώνες μεταφοράς μάζας με μεγάλο μήκος. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σπάνιες, αξίζει όμως τον κόπο να μελετηθούν γιατί βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας αναγέννησης του προσροφητικού μέσου.

Εικόνα 2 Ισόθερμες προσρόφησης.

Για να φανεί η ποικιλία των σχημάτων των ισόθερμων για ένα μόνο προσροφητικό, παρουσιάζονται δεδομένα προσρόφησης του νερού από τον αέρα σε τρία ξηραντικά μέσα, Σχήμα 1.4. Το silica gel έχει μια σχεδόν γραμμική ισόθερμη για σχετική υγρασία μέχρι 50 % και η τελική δυναμικότητά του είναι περίπου διπλάσια των άλλων στερεών. Σε υψηλά ποσοστά υγρασίας οι μικροί πόροι γεμίζουν με υγρό με τριχοειδή συμπύκνωση και η ολική ποσότητα που προσροφάται εξαρτάται από τον όγκο των μικρών πόρων και όχι μόνο από την ειδική επιφάνεια. Το νερό συγκρατείται πολύ ισχυρά από τα μοριακά κόσκινα και η προσρόφηση του είναι σχεδόν μη αντιστρεπτή, όμως ο όγκος των πόρων δεν είναι τόσο μεγάλος όσο του silica gel. Οι καμπύλες του σχήματος βασίζονται στη σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα οι ισόθερμες να πέφτουν πάνω σε μια μόνο καμπύλη για μια περιοχή θερμοκρασιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, με εξαίρεση τα μοριακά κόσκινα, η ποσότητα που προσροφάται σε μια δεδομένη μερική πίεση μειώνεται κατά πολύ με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τον αέρα που περιέχει 1 % H2O στους 20oC ισχύει H R = 7,6 mm Hg/17,52*100 = 43,4% και η ποσότητα που προσροφάται στο silica gel είναι W = 0,26 lb/lb. Για την ίδια συγκέντρωση στους 40oC, H R = 7,6 mm Hg/55,28*100 = 13,7% και W = 0,082 lb/lb.

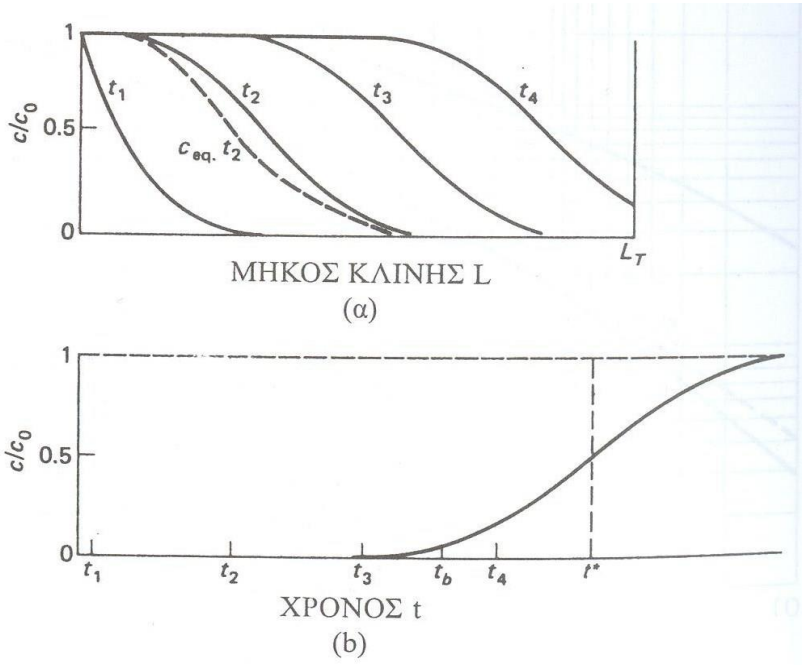


Εικόνα 3 Ισόθερμες προσρόφησης για νερό σε αέρα από 20 έως 50oC.

1.2.2. Αρχές της προσρόφησης – Διαγράμματα συγκέντρωσης σε σταθεροποιημένες κλίνες

Κατά την προσρόφηση σε μια σταθεροποιημένη κλίνη οι συγκεντρώσεις στο ρευστό και στο στερεό μεταβάλλονται με το χρόνο και με τη θέση στην κλίνη. Αρχικά η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα κυρίως κοντά στην είσοδο της κλίνης, όπου το ρευστό έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με το προσροφητικό. Αν το στερεό δεν περιέχει αρχικά προσροφούμενη ουσία, η συγκέντρωση στο ρευστό μειώνεται εκθετικά με την απόσταση και γίνεται ουσιαστικά ίση με το μηδέν πριν το τέλος της κλίνης. Αυτό το προφίλ της συγκέντρωσης παρουσιάζεται ως καμπύλη t1 στην εικόνα 4 (α), όπου c/c0 είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του ρευστού προς την αρχική συγκέντρωση της τροφοδοσίας. Μετά από μερικά λεπτά το στερεό κοντά στην είσοδο γίνεται σχεδόν κορεσμένο και το μεγαλύτερο μέρος της μεταφοράς μάζας λαμβάνει χώρα μακριά από την είσοδο. Το προφίλ της συγκέντρωσης αποκτά σχήμα S, όπως φαίνεται από την καμπύλη t2. Η περιοχή όπου πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της μεταβολής συγκέντρωσης ονομάζεται ζώνη μεταφοράς μάζας και τα όρια που συνήθως λαμβάνονται είναι οι τιμές του λόγου c/c0 από 0,95 έως

0,05. Με την πάροδο του χρόνου η ζώνη μεταφοράς μετακινείται προς τα κάτω στην κλίνη, όπως φαίνεται από τα προφίλ t3 και t4. Παρόμοια προφίλ μπορούν να σχεδιαστούν και για τη μέση συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο στερεό. Όπως φαίνεται από το σχήμα των προφίλ αυτών στην είσοδο το στερεό είναι σχεδόν κορεσμένο, στη ζώνη μεταφοράς μάζας εμφανίζεται μια μεγάλη μεταβολή, ενώ στο τέλος της κλίνης η συγκέντρωση είναι ίση με μηδέν. Αντί να σχεδιαστεί η πραγματική συγκέντρωση στο στερεό, στο διάγραμμα παρουσιάζεται (με τη μορφή διακεκομμένης γραμμής) η συγκέντρωση στο ρευστό σε ισορροπία με το στερεό σε χρόνο t2. Η συγκέντρωση αυτή θα πρέπει να είναι πάντα μικρότερη από την πραγματική συγκέντρωση του ρευστού. Η διαφορά των συγκεντρώσεων (ή κινητήρια δύναμη) είναι μεγάλη στα σημεία όπου το προφίλ της συγκέντρωσης είναι απότομο και η μεταφορά μάζας είναι ταχύτατη.



Εικόνα 4 (α) Προφίλ συγκέντρωσης και (b) καμπύλη διάσπασης για προσρόφηση σε σταθεροποιημένη κλίνη.

1.2.3. Καμπύλες διάσπασης (breakthrough curves)

Οι σταθεροποιημένες κλίνες οι οποίες περιλαμβάνουν εσωτερικές διατάξεις που θα επέτρεπαν τη μέτρηση των προφίλ της συγκέντρωσης είναι πολύ λίγες. Ωστόσο αυτά τα προφίλ μπορούν να προβλεφθούν και να χρησιμοποιηθούν για το σχεδιασμό της γραφικής παράστασης της συγκέντρωσης του ρευστού που εξέρχεται από την κλίνη ως προς το χρόνο. Η καμπύλη της εικόνας 4 (b) ονομάζεται καμπύλη διάσπασης. Σε χρόνους t1 και t2 η συγκέντρωση εξόδου πρακτικά είναι ίση με μηδέν, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4(α). Όταν η συγκέντρωση αποκτήσει κάποια οριακή επιτρεπτή τιμή, ή κάποιο σημείο διάσπασης η ροή διακόπτεται ή οδηγείται σε μια καινούρια κλίνη προσροφητικού. Το σημείο διάσπασης λαμβάνεται συχνά ως σχετική συγκέντρωση 0,05 ή 0,10 και αφού μια τέτοια υψηλή συγκέντρωση συναντάται μόνο στο τελευταίο κομμάτι του ρευστού, το μέσο κλάσμα της διαλυμένης ουσίας που απομακρύνεται από την αρχή έως το σημείο διάσπασης είναι συχνά ίσο με 0,99 ή και μεγαλύτερο.

Αν συνεχιστεί η προσρόφηση και μετά το σημείο διάσπασης, η συγκέντρωση αυξάνεται σε 0,5 περίπου και στη συνέχεια προσεγγίζει λίγο πιο αργά το 1.0, όπως φαίνεται στην εικόνα 4 (b). Αυτή η καμπύλη σχήματος S είναι παρόμοια με τα προφίλ της εσωτερικής συγκέντρωσης και πολλές φορές είναι συμμετρική. Με τη βοήθεια ισοζυγίων μάζας μπορεί να αποδειχθεί ότι το εμβαδό της επιφάνειας ανάμεσα στην καμπύλη και σε μια γραμμή στο $c/c0 = 1,0$ είναι ανάλογο με την ολική ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται, αν όλη η κλίνη έρθει σε ισορροπία με την τροφοδοσία. Η ποσότητα που προσροφάται είναι επίσης ανάλογη με το εμβαδό της ορθογωνικής επιφάνειας στα αριστερά της διακεκομμένης γραμμής στο t*, που είναι ο ιδανικός χρόνος προσρόφησης για κατακόρυφη καμπύλη διάσπασης. Όταν η καμπύλη είναι συμμετρική, το t* αντιπροσωπεύει επίσης το χρόνο στον οποίο ο λόγος $c/c0$ προσεγγίζει το 0,5. η μετακίνηση του μετώπου της προσρόφησης μέσα στην κλίνη και η επίδραση των μεταβλητών της διεργασίας στο t* μπορούν να προσδιοριστούν με ένα απλό ισοζύγιο μάζας.

Εξοπλισμός – Υλικά

Προσροφητικού υλικού

Χρησιμοποιήθηκε άχυρο φακής απροκατέργαστο, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{o}C+0min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{o}C+20min πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{o}C+50min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^{o}C+0min, πριονίδι οξιας αυτουδρόλυση 240^{o}C+20min,

Εξοπλισμός

I. 1000 ml διαλύματος 14,6 mg/ml methylene blue
II. ποτήρι ζέσεως 1000 ml
III. 1 g άχυρο φακής απροκατέργαστο, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{o}C+0min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{o}C+20min πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{o}C+50min, πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^{o}C+0min, πριονίδι οξιας αυτουδρόλυση 240^{o}C+20min,
IV. αναδευτήρας
V. στατό με δοκιμαστικούς σωλήνες
VI. ογκομετρική φιάλη
VII. σιφώνιο 10 ml
VIII. φασματοφωτόμετρο UV/VIS
IX. «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)
X. φίλτρα nylon 0,64 μm

Πειραματική διαδικασία

1. Τοποθετούμε 1000 ml δλμ methylene blue στο ποτήρι ζέσεως .
2. Ρίχνουμε 1 g άχυρο, και ανακατεύουμε με τον αναδευτήρα.
3. Κάθε 5 min (και για t=0) παίρνουμε δείγμα 10 ml από το δλμ με σιφώνι
4. Φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε το στερεό και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα
5. Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η $1^{η}$ από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)
6. Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664\, nm$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.
7. Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα
8. Αποθηκεύουμε και εκτυπώνουμε τις μετρήσεις

Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Για την κινητική της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας methylene blue χρησιμοποιούμε την εξίσωση Lagegren (1898):

(1.1)

Όπου, q και q_t είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg/g) για χρόνο ισορροπίας ($t\rightarrow\infty$) και χρόνο t, αντίστοιχα. Το k είναι μια σταθερά πρώτης τάξης (σε min^{-1}). Η εξίσωση Lagegren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

(1.2)

Όπου, τα C, Co και Ce είναι οι συγκεντρώσεις του methylene blue στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t, μηδέν και $t\rightarrow\infty$, αντίστοιχα. Το m είναι η μάζα του χρησιμοποιούμενου μετάλλου σε (g). Με επιπλέον τροποποιήσεις η εξίσωση (3.1.2) γίνεται:

(1.3)

Λογαριθμίζοντας την (1.3), παίρνουμε:

(1.4)

Για τη συγκέντρωση Ce υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C. Έτσι, για κάθε τιμή του C_∞ υπολογίζεται το
y=ln(C-Ce) και σχεδιάζεται το διάγραμμά του συναρτήσει του χρόνου t (min).

Στην συνέχεια μετά την προσθήκη της γραμμής τάσης λαμβάνεται η εξίσωσή της, που είναι της μορφής $y = a + b \cdot x$ όπου y=ln(C-Ce) και x ο χρόνος t.
Σε αντιστοιχία με την (1.4) έχουμε ότι k=-b και

Στην συνέχεια για τις τιμές του C_0, k και Ce που βρέθηκαν, γίνεται υπολογισμός της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης:

(1.5)

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma\left(C - C_{\theta\alpha\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}\right)^2}{n - p}} \qquad (1.6)$$

Όπου, n οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (n=20) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, Ce). Για τις διάφορες τιμές Ce υπολογίζονται οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του Ce, C_0 και k. Για αυτές τις τιμές γίνεται υπολογισμός του $C_{\theta\alpha\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}$ και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση αυτού συναρτήσει του χρόνου.

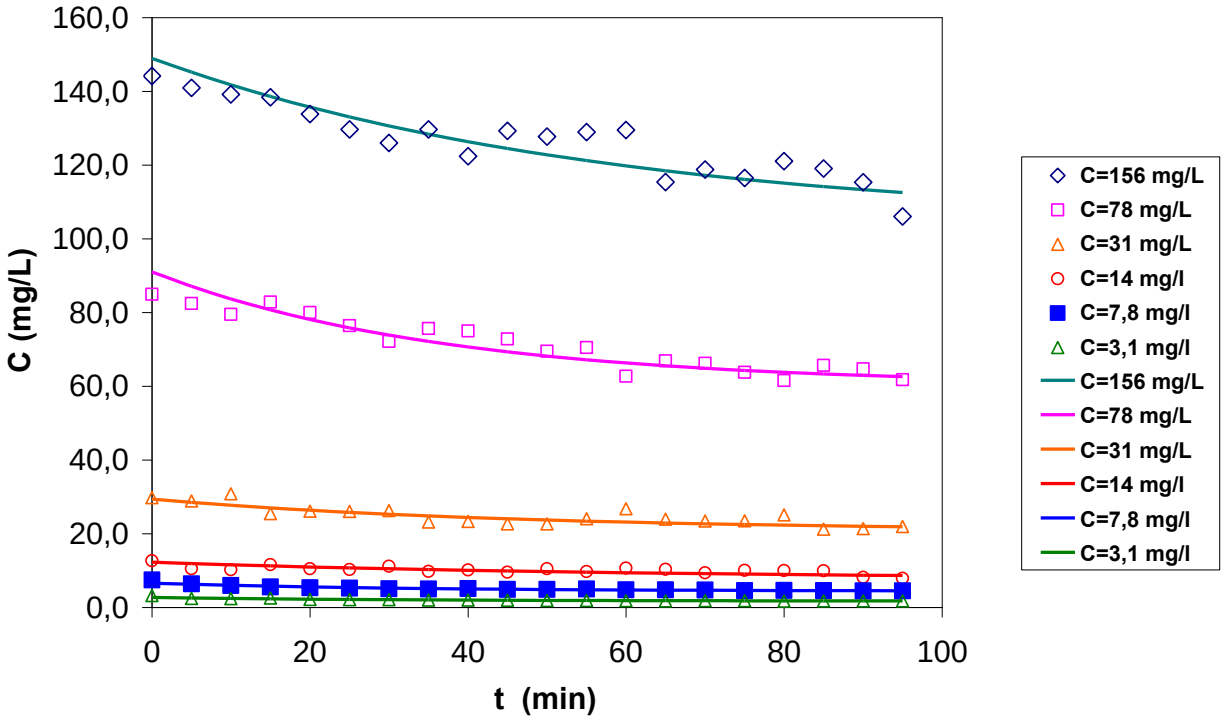
Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Methylene Blue, 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο

Πινάκας 1: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g άχυρο άχυρο φακής απροκατέργαστο.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	144,2	85,0	29,8	12,7	7,5	3,2	149,0	91,0	29,4	12,3	6,6	2,7
5	140,9	82,4	28,9	10,5	6,4	2,4	145,2	87,1	28,5	11,9	6,3	2,6
10	139,2	79,5	30,8	10,2	5,9	2,4	141,8	83,7	27,7	11,6	6,0	2,4
15	138,4	82,8	25,4	11,6	5,5	2,5	138,6	80,7	27,0	11,3	5,8	2,3
20	133,8	80,0	26,1	10,5	5,3	2,2	135,7	78,1	26,4	11,0	5,6	2,2
25	129,7	76,5	26,1	10,3	5,2	2,1	133,1	75,9	25,8	10,7	5,4	2,2
30	126,0	72,2	26,3	11,1	5,0	2,1	130,6	73,9	25,3	10,5	5,2	2,1
35	129,7	75,7	23,2	9,8	5,0	2,0	128,4	72,1	24,8	10,3	5,1	2,0
40	122,4	75,0	23,3	10,2	5,1	2,0	126,4	70,6	24,4	10,1	5,0	2,0
45	129,3	72,8	22,6	9,6	4,9	1,9	124,5	69,3	24,0	9,9	4,9	1,9
50	127,7	69,5	22,6	10,5	4,9	1,9	122,8	68,2	23,7	9,7	4,9	1,9
55	128,9	70,5	24,0	9,7	5,0	1,9	121,2	67,2	23,4	9,5	4,8	1,9
60	129,5	62,7	26,8	10,7	4,8	1,9	119,8	66,3	23,1	9,4	4,7	1,8
65	115,4	66,9	23,9	10,3	4,8	1,8	118,4	65,5	22,9	9,3	4,7	1,8
70	118,8	66,2	23,4	9,4	4,7	1,8	117,2	64,9	22,7	9,1	4,6	1,8
75	116,5	63,8	23,5	10,1	4,6	1,8	116,1	64,3	22,5	9,0	4,6	1,8
80	121,1	61,6	25,1	10,0	4,6	1,7	115,1	63,8	22,3	8,9	4,6	1,8
85	119,1	65,7	21,2	9,9	4,5	1,8	114,2	63,3	22,2	8,8	4,6	1,8
90	115,3	64,7	21,4	8,2	4,5	1,8	113,3	63,0	22,0	8,7	4,5	1,8
95	106,1	61,8	21,9	7,9	4,5	1,8	112,5	62,6	21,9	8,7	4,5	1,8

Ce	103,9	60,3	20,8	7,7	4,4	1,7
Co	149,0	91,0	29,4	12,3	6,6	2,7
k	0,0174	0,0272	0,0218	0,0168	0,0314	0,0328
sum	422,27	174,421	45,6256	13,1067	1,10763	0,3341
n-p	18	18	18	18	18	18
s	4,84349	3,11288	1,59209	0,85332	0,24806	0,13624

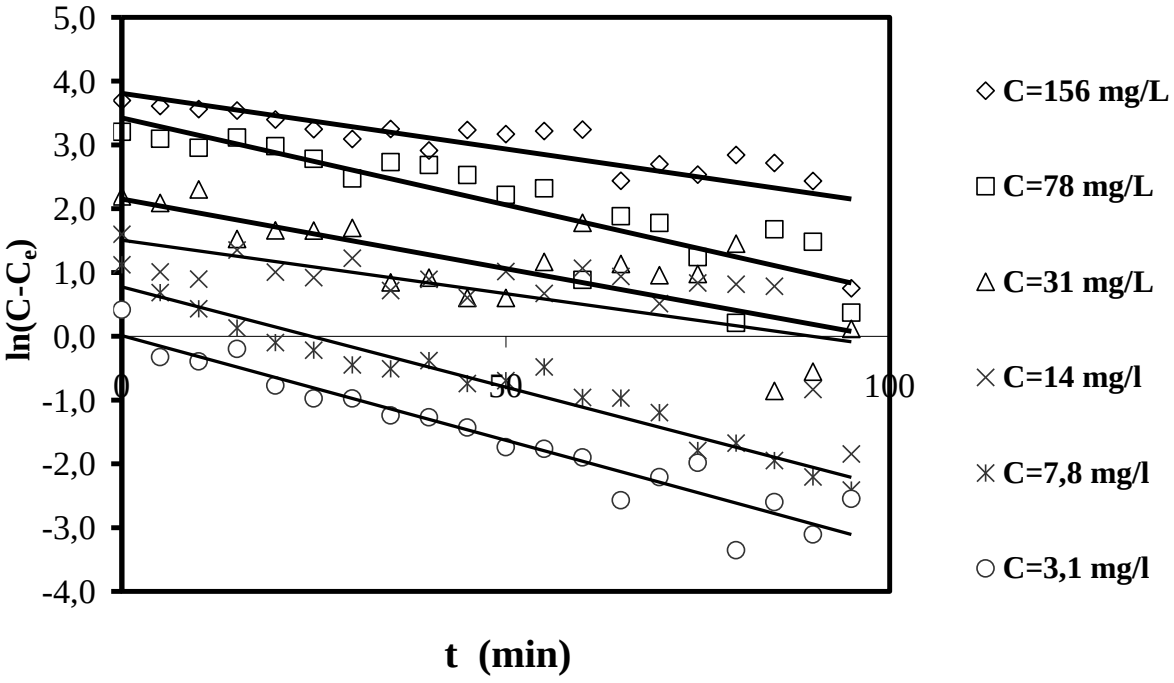


Γραφική 1 : Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 2: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,69532	3,20449	2,19396	1,59821	1,12045	0,41559
5	3,61118	3,0959	2,09085	1,0105	0,68466	-0,3278
10	3,56174	2,95309	2,30339	0,89696	0,43167	-0,39438
15	3,54017	3,11404	1,52739	1,35228	0,1288	-0,19905
20	3,39783	2,98088	1,66177	1,00658	-0,0989	-0,77468
25	3,24771	2,78131	1,65692	0,91925	-0,21841	-0,9763
30	3,09364	2,47166	1,6998	1,22399	-0,44791	-0,9763
35	3,24884	2,72978	0,84517	0,71646	-0,51021	-1,24202
40	2,91391	2,68471	0,91814	0,89275	-0,38026	-1,27003
45	3,23302	2,52718	0,60192	0,60555	-0,7411	-1,43136
50	3,16977	2,21525	0,60192	1,0144	-0,69536	-1,74088
55	3,21927	2,31894	1,16666	0,6712	-0,48022	-1,76378
60	3,24095	0,88479	1,78054	1,06809	-0,95877	-1,89998
65	2,43792	1,88179	1,13467	0,93985	-0,96939	-2,57276
70	2,69916	1,77758	0,9576	0,51085	-1,19614	-2,20776
75	2,53254	1,2388	0,97676	0,83682	-1,79119	-1,98285
80	2,8411	0,20786	1,45293	0,81473	-1,67668	-3,35617
85	2,71776	1,67652	-0,85582	0,78474	-1,94853	-2,599
90	2,43307	1,48143	-0,55426	-0,83309	-2,20623	-3,10709
95	0,75194	0,36995	0,11686	-1,84433	-2,40921	-2,5472

Ce	103,934	60,321	20,8217	7,74843	4,40442	1,70857
Co	148,9682	91,0135	29,4121	12,2542	6,57353	2,7201
ln(Co-Ce)	3,8074	3,4240	2,1506	1,5054	0,7743	0,0115
k	0,0174	0,0272	0,0218	0,0168	0,0314	0,0328
R	-0,7924	-0,8834	-0,7648	-0,6509	-0,9736	-0,9556
R^2	0,6278	0,7804	0,5849	0,4237	0,9478	0,9131

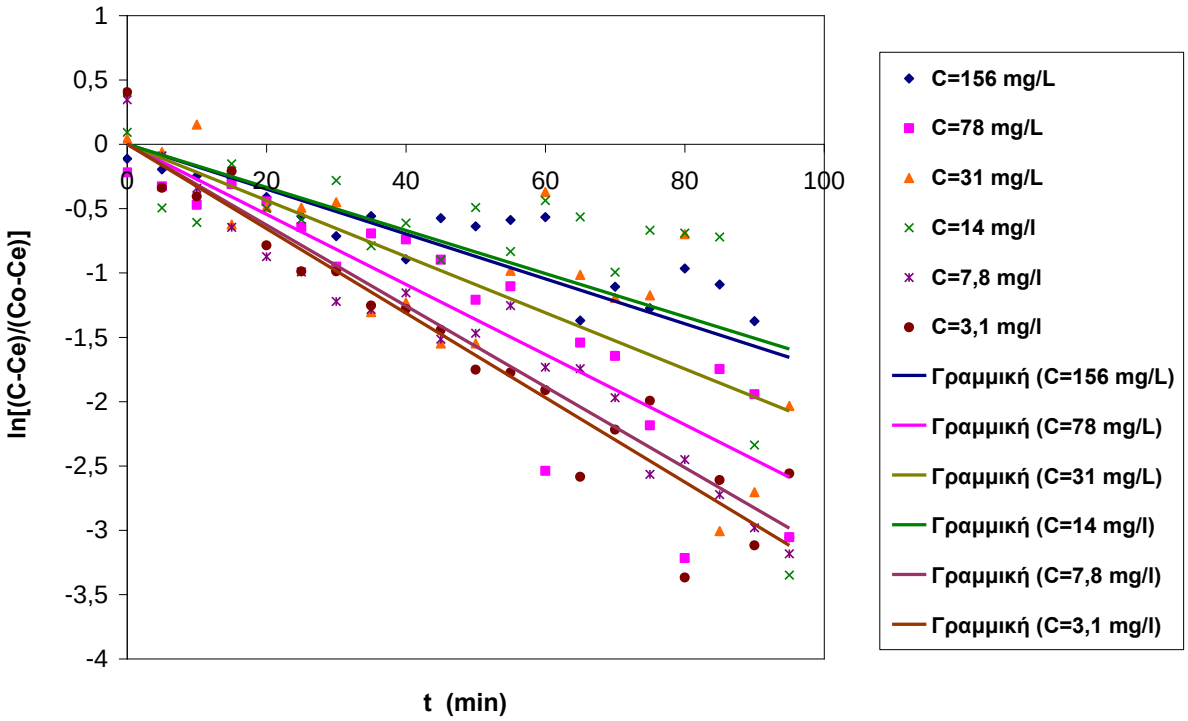


Γραφική 2: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο.

Πίνακας 3: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g άχυρο φακής απροκατέργαστο.

(min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	-0,11211	-0,21953	0,04331	0,09285	0,34613	0,40412
5	-0,19624	-0,32812	-0,0598	-0,49486	-0,08965	-0,33926
10	-0,24568	-0,47093	0,15274	-0,6084	-0,34265	-0,40584
15	-0,26725	-0,30998	-0,62325	-0,15309	-0,64552	-0,21051
20	-0,4096	-0,44314	-0,48887	-0,49878	-0,87322	-0,78615
25	-0,55971	-0,64271	-0,49373	-0,58611	-0,99273	-0,98777
30	-0,71378	-0,95236	-0,45084	-0,28137	-1,22223	-0,98777
35	-0,55859	-0,69423	-1,30548	-0,78891	-1,28453	-1,25348
40	-0,89352	-0,73931	-1,2325	-0,61262	-1,15458	-1,28149
45	-0,57441	-0,89684	-1,54873	-0,89981	-1,51542	-1,44282
50	-0,63765	-1,20877	-1,54873	-0,49096	-1,46968	-1,75234
55	-0,58815	-1,10508	-0,98399	-0,83416	-1,25454	-1,77524
60	-0,56647	-2,53923	-0,37011	-0,43727	-1,73309	-1,91144
65	-1,3695	-1,54223	-1,01598	-0,56551	-1,74371	-2,58423
70	-1,10826	-1,64644	-1,19305	-0,99452	-1,97046	-2,21922
75	-1,27488	-2,18521	-1,17388	-0,66854	-2,56551	-1,99431
80	-0,96633	-3,21616	-0,69771	-0,69063	-2,45099	-3,36763
85	-1,08966	-1,7475	-3,00647	-0,72062	-2,72285	-2,61046
90	-1,37435	-1,94259	-2,7049	-2,33845	-2,98055	-3,11855
95	-3,05549	-3,05407	-2,03379	-3,34969	-3,18353	-2,55866

Ce	103,934	60,321	20,8217	7,74843	4,40442	1,70857
Co	148,968	91,0135	29,4121	12,2542	6,57353	2,7201
k	0,0174	0,0272	0,0218	0,0168	0,0314	0,0328



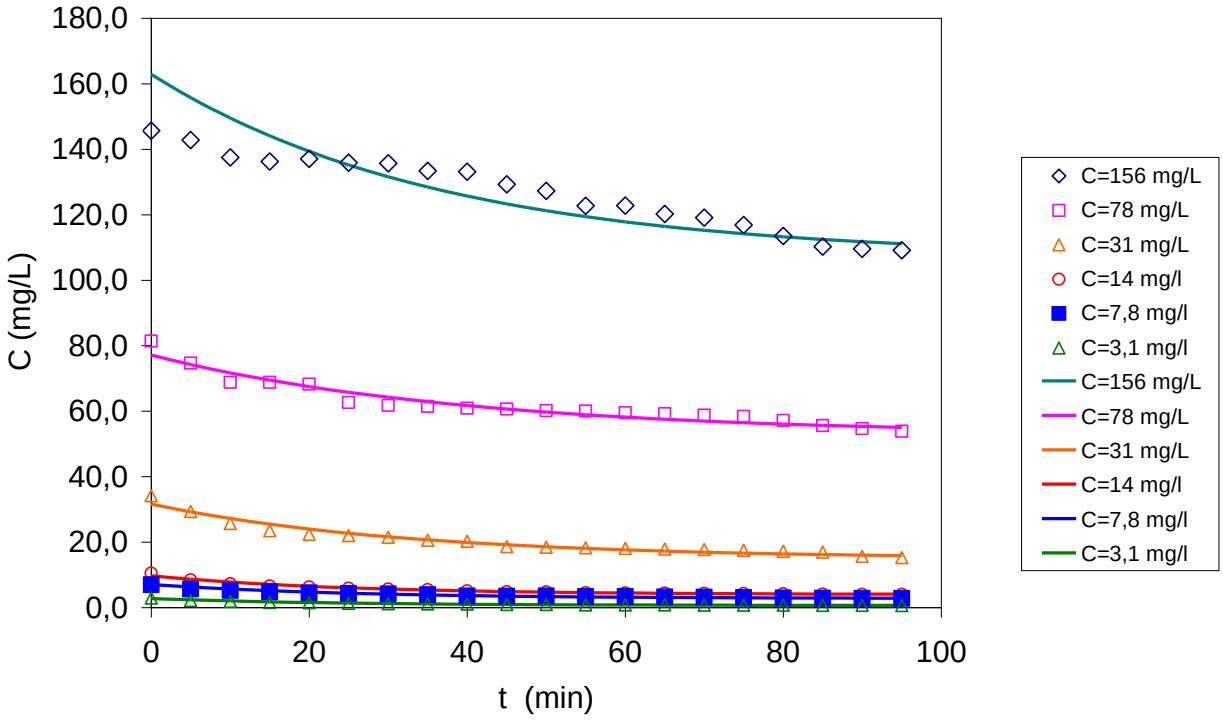
Γραφική 3: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{0}C+0min

Πινάκας 4: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{0}C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	145,7	81,4	34,2	10,5	7,0	3,0	162,9	77,1	31,6	9,7	7,1	2,7
5	142,8	74,7	29,3	8,5	5,7	2,2	155,7	74,2	29,2	8,7	6,3	2,4
10	137,5	68,8	25,7	7,3	5,2	2,0	149,5	71,7	27,2	7,8	5,7	2,0
15	136,2	68,8	23,5	6,6	4,8	1,6	144,1	69,5	25,5	7,1	5,2	1,8
20	137,1	68,2	22,4	6,3	4,5	1,5	139,3	67,5	24,0	6,5	4,7	1,5
25	135,9	62,6	22,0	5,9	4,3	1,3	135,2	65,8	22,7	6,0	4,4	1,4
30	135,7	61,8	21,5	5,7	4,2	1,2	131,6	64,2	21,6	5,7	4,1	1,2
35	133,4	61,4	20,6	5,5	3,9	1,1	128,4	62,9	20,7	5,3	3,9	1,1
40	133,1	60,9	20,2	5,1	3,6	1,0	125,7	61,7	19,9	5,1	3,7	1,0
45	129,3	60,7	18,7	4,8	3,5	1,0	123,3	60,7	19,2	4,9	3,5	0,9
50	127,2	60,1	18,5	4,8	3,5	0,9	121,2	59,7	18,6	4,7	3,4	0,9
55	122,7	60,0	18,3	4,6	3,4	0,8	119,4	58,9	18,1	4,6	3,3	0,8
60	122,8	59,5	18,1	4,5	3,4	0,8	117,8	58,2	17,6	4,5	3,2	0,8
65	120,2	59,2	17,9	4,4	3,2	0,8	116,4	57,6	17,2	4,4	3,1	0,8
70	119,1	58,8	17,8	4,4	3,2	0,8	115,2	57,0	16,9	4,3	3,0	0,7
75	116,9	58,4	17,5	4,3	3,0	0,8	114,2	56,5	16,6	4,2	3,0	0,7
80	113,5	57,2	17,2	4,2	3,0	0,7	113,2	56,1	16,4	4,2	2,9	0,7
85	110,3	55,6	16,9	4,1	2,9	0,7	112,4	55,7	16,2	4,1	2,9	0,7
90	109,5	54,7	15,6	4,1	2,8	0,7	111,7	55,3	16,0	4,1	2,9	0,7
95	109,1	53,9	15,3	4,0	2,8	0,6	111,1	55,0	15,9	4,1	2,8	0,7

Ce	107,0	52,8	14,9	4,0	2,7	0,6
Co	162,9	77,1	31,6	9,7	7,1	2,7
k	0,0273	0,0251	0,0305	0,0410	0,0388	0,0413
sum	928,928	62,5277	20,4536	1,2642	0,92123	0,13296
n-p	18	18	18	18	18	18
s	7,18381	1,8638	1,06598	0,26502	0,22623	0,08595

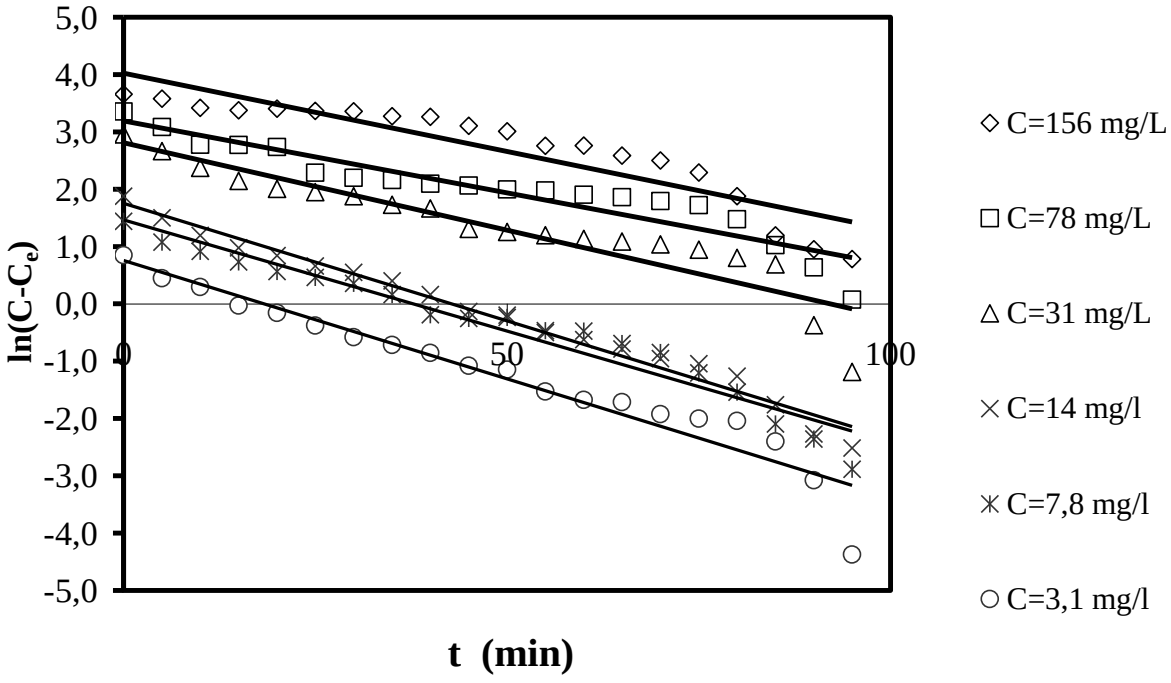


Γραφική 4 : Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 200^0C+0min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 5 : Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,65649	3,35476	2,95611	1,87957	1,44106	0,84884
5	3,57934	3,08465	2,66564	1,50073	1,07859	0,44766
10	3,41942	2,77536	2,37332	1,19438	0,91599	0,29319
15	3,37657	2,77198	2,14631	0,97674	0,73171	-0,03091
20	3,40465	2,73754	2,00443	0,84178	0,56348	-0,15927
25	3,36535	2,2869	1,94893	0,66179	0,46176	-0,3781
30	3,35815	2,19778	1,87893	0,54834	0,35703	-0,58054
35	3,27472	2,1579	1,72733	0,40109	0,16215	-0,71747
40	3,26357	2,09328	1,66364	0,16106	-0,19197	-0,85714
45	3,10609	2,06277	1,30848	-0,13211	-0,2554	-1,08163
50	3,01024	1,99516	1,25402	-0,19905	-0,23723	-1,14908
55	2,75828	1,97658	1,1965	-0,4993	-0,46772	-1,53074
60	2,76007	1,90265	1,13554	-0,62335	-0,47423	-1,67459
65	2,58555	1,86143	1,08731	-0,78694	-0,69209	-1,71393
70	2,49977	1,79173	1,03668	-0,95596	-0,85	-1,92465
75	2,29214	1,72167	0,94628	-1,0439	-1,20573	-2,00134
80	1,87922	1,47617	0,80448	-1,26125	-1,54086	-2,04196
85	1,19554	1,02255	0,68952	-1,76014	-2,09672	-2,40284
90	0,95291	0,63557	-0,37251	-2,27099	-2,35966	-3,07718
95	0,7806	0,07452	-1,18714	-2,514	-2,88403	-4,37502

Ce	106,957	52,7908	14,9495	3,96625	2,73954	0,6168
Co	162,8837	77,0867	31,5979	9,74794	7,06881	2,74902
ln(Co-Ce)	4,0240	3,1903	2,8123	1,7547	1,4654	0,7572
k	0,0273	0,0251	0,0305	0,0410	0,0388	0,0413
R	-0,9150	-0,9389	-0,9312	-0,9904	-0,9741	-0,9639
R^2	0,8372	0,8816	0,8671	0,9808	0,9488	0,9291

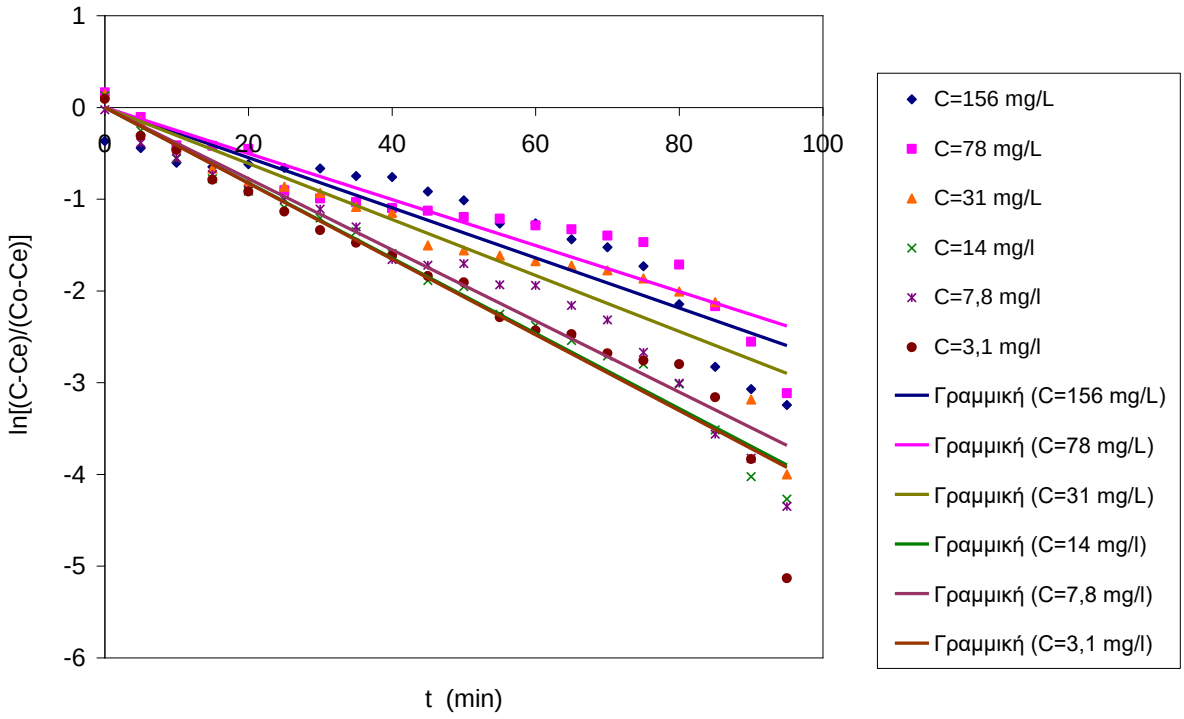


Γραφική 5: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+0min.

Πίνακας 6: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	-0,36755	0,16446	0,1438	0,12487	-0,02434	0,09168
5	-0,44471	-0,10566	-0,14667	-0,25396	-0,38681	-0,3095
10	-0,60463	-0,41495	-0,439	-0,56032	-0,54941	-0,46397
15	-0,64748	-0,41832	-0,666	-0,77795	-0,73369	-0,78807
20	-0,6194	-0,45276	-0,80788	-0,91292	-0,90192	-0,91643
25	-0,6587	-0,9034	-0,86338	-1,0929	-1,00363	-1,13526
30	-0,6659	-0,99253	-0,93339	-1,20636	-1,10837	-1,3377
35	-0,74932	-1,03241	-1,08498	-1,3536	-1,30325	-1,47463
40	-0,76048	-1,09703	-1,14868	-1,59364	-1,65737	-1,6143
45	-0,91796	-1,12753	-1,50383	-1,88681	-1,7208	-1,83879
50	-1,01381	-1,19515	-1,55829	-1,95375	-1,70263	-1,90624
55	-1,26577	-1,21373	-1,61582	-2,254	-1,93312	-2,2879
60	-1,26398	-1,28766	-1,67678	-2,37804	-1,93963	-2,43175
65	-1,4385	-1,32888	-1,72501	-2,54164	-2,15749	-2,47109
70	-1,52428	-1,39858	-1,77563	-2,71066	-2,31539	-2,68181
75	-1,73191	-1,46864	-1,86604	-2,7986	-2,67113	-2,7585
80	-2,14483	-1,71414	-2,00783	-3,01594	-3,00626	-2,79912
85	-2,82851	-2,16776	-2,12279	-3,51484	-3,56212	-3,16
90	-3,07114	-2,55473	-3,18482	-4,02569	-3,82506	-3,83434
95	-3,24345	-3,11579	-3,99945	-4,2687	-4,34943	-5,13218

Ce	106,957	52,7908	14,9495	3,96625	2,73954	0,6168
Co	162,884	77,0867	31,5979	9,74794	7,06881	2,74902
k	0,0273	0,0251	0,0305	0,0410	0,0388	0,0413



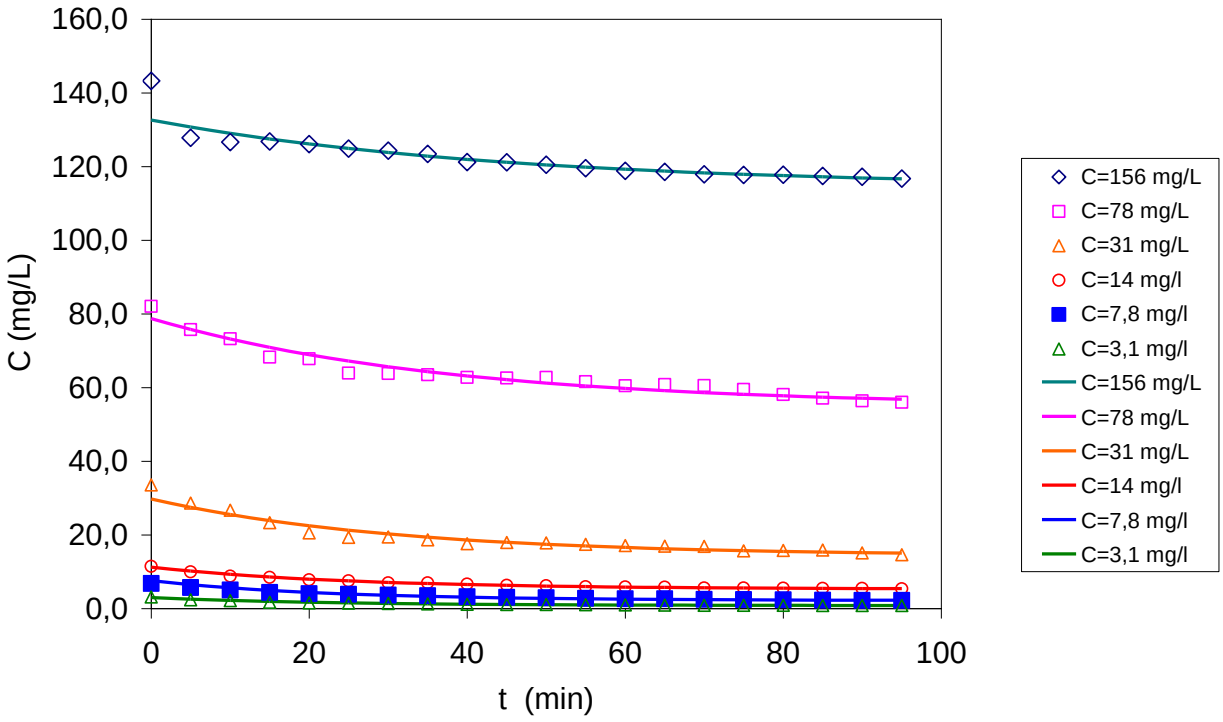
Γραφική 6: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^{0}C+20min

Πινάκας 7: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση160+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	143,3	82,1	33,6	11,5	6,8	3,2	132,6	78,7	29,8	11,2	7,6	3,0
5	127,8	75,7	28,6	10,0	5,7	2,4	130,7	75,8	27,5	10,2	6,5	2,6
10	126,6	73,2	26,7	8,8	5,0	2,2	129,0	73,2	25,5	9,3	5,6	2,2
15	126,8	68,3	23,4	8,5	4,4	1,7	127,5	70,9	23,9	8,6	4,9	1,9
20	126,1	67,8	20,6	7,8	4,1	1,6	126,1	68,9	22,5	8,0	4,4	1,7
25	124,9	63,9	19,3	7,5	3,9	1,5	124,9	67,2	21,3	7,5	4,0	1,5
30	124,3	63,8	19,5	7,0	3,7	1,4	123,8	65,7	20,2	7,1	3,6	1,4
35	123,4	63,5	18,7	7,0	3,5	1,3	122,8	64,3	19,4	6,8	3,3	1,3
40	121,2	62,7	17,6	6,7	3,2	1,2	122,0	63,2	18,6	6,5	3,1	1,2
45	121,2	62,6	17,9	6,3	3,0	1,1	121,2	62,1	18,0	6,3	2,9	1,1
50	120,5	62,7	17,8	6,2	2,9	1,1	120,5	61,2	17,5	6,1	2,8	1,0
55	119,6	61,6	17,4	5,9	2,8	1,1	119,8	60,5	17,0	6,0	2,6	1,0
60	118,9	60,5	17,1	5,9	2,7	1,0	119,3	59,8	16,6	5,8	2,5	1,0
65	118,6	60,8	17,0	5,8	2,6	1,0	118,8	59,2	16,3	5,7	2,5	0,9
70	117,9	60,6	16,9	5,6	2,5	0,9	118,3	58,6	16,0	5,7	2,4	0,9
75	117,7	59,5	15,7	5,6	2,4	0,9	117,9	58,2	15,7	5,6	2,4	0,9
80	117,8	58,1	15,8	5,5	2,4	0,9	117,5	57,8	15,5	5,5	2,3	0,9
85	117,4	57,1	15,9	5,5	2,3	0,8	117,2	57,4	15,3	5,5	2,3	0,8
90	117,2	56,4	15,1	5,5	2,2	0,8	116,9	57,1	15,2	5,4	2,3	0,8
95	116,7	56,0	14,6	5,4	2,2	0,8	116,7	56,8	15,1	5,4	2,3	0,8

Ce	114,4	54,9	14,3	5,3	2,2	0,8
Co	132,6	78,7	29,8	11,2	7,6	3,0
k	0,0220	0,0265	0,0319	0,0389	0,0443	0,0431
sum	129,514	48,3321	29,7368	0,50124	2,08158	0,15793
n-p	18	18	18	18	18	18
s	2,68239	1,63863	1,28532	0,16687	0,34006	0,09367

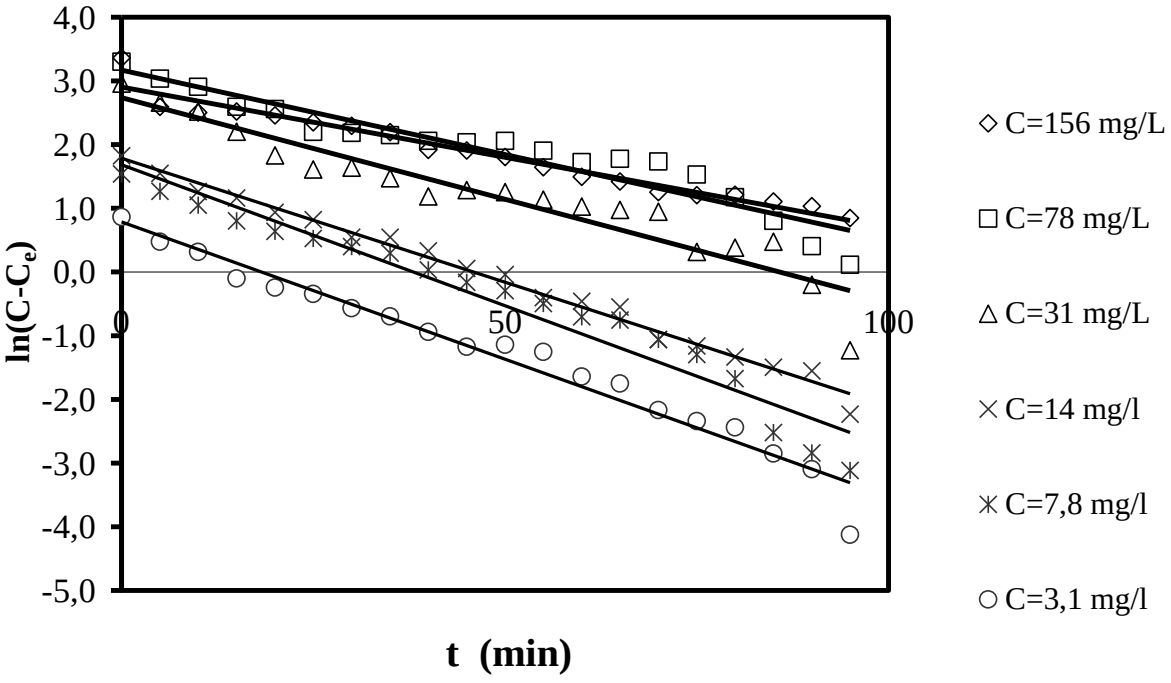


Γραφική 7: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+20min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 8: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,36216	3,30101	2,95763	1,82439	1,5392	0,8617
5	2,59427	3,03599	2,66114	1,5497	1,26817	0,47446
10	2,5048	2,90732	2,51867	1,26486	1,04866	0,31462
15	2,51872	2,59202	2,20104	1,1612	0,8029	-0,10253
20	2,45947	2,55905	1,82989	0,93858	0,63983	-0,24463
25	2,34893	2,19998	1,60879	0,82205	0,52809	-0,34394
30	2,29607	2,18486	1,63796	0,5465	0,39806	-0,56928
35	2,19728	2,14762	1,4719	0,5465	0,29632	-0,69547
40	1,91726	2,05839	1,18832	0,33118	0,0337	-0,94052
45	1,90897	2,03743	1,28732	0,05702	-0,16315	-1,17317
50	1,8038	2,05839	1,25306	-0,04032	-0,29313	-1,14327
55	1,64417	1,90555	1,13498	-0,4013	-0,49433	-1,25519
60	1,49299	1,72509	1,02785	-0,45913	-0,70433	-1,64105
65	1,42153	1,77679	0,97434	-0,54884	-0,75474	-1,75199
70	1,25349	1,73469	0,94649	-1,06252	-1,05932	-2,16698
75	1,20463	1,52851	0,31442	-1,1628	-1,29481	-2,34125
80	1,21294	1,17276	0,3823	-1,33475	-1,67561	-2,44109
85	1,1084	0,80186	0,47627	-1,49529	-2,51966	-2,84922
90	1,03215	0,40498	-0,20121	-1,5518	-2,84085	-3,0975
95	0,84794	0,11388	-1,23036	-2,23166	-3,11651	-4,12545

Ce	114,407	54,9102	14,3171	5,26015	2,17128	0,79165
Co	132,6312	78,7463	29,7696	11,2232	7,56301	2,98731
ln(Co-Ce)	2,9028	3,1712	2,7378	1,7856	1,6849	0,7865
k	0,0220	0,0265	0,0319	0,0389	0,0443	0,0431
R	-0,9787	-0,9533	-0,9491	-0,9947	-0,9744	-0,9827
R^2	0,9579	0,9087	0,9009	0,9895	0,9494	0,9657

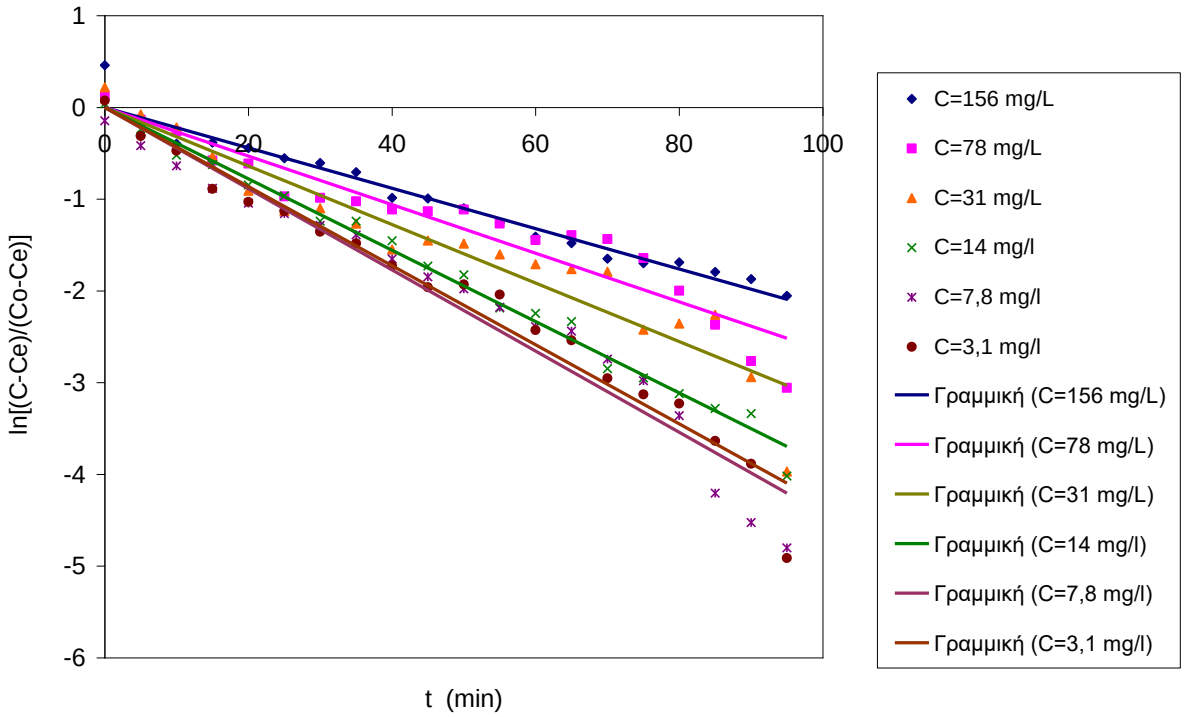


Γραφική 8: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C- C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+20min.

Πίνακας 9: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,45939	0,12981	0,21986	0,03881	-0,14566	0,07522
5	-0,3085	-0,13522	-0,07663	-0,23588	-0,4167	-0,31202
10	-0,39796	-0,26389	-0,2191	-0,52072	-0,63621	-0,47186
15	-0,38404	-0,57919	-0,53673	-0,62438	-0,88197	-0,88901
20	-0,4433	-0,61215	-0,90788	-0,847	-1,04504	-1,03111
25	-0,55383	-0,97122	-1,12898	-0,96353	-1,15678	-1,13042
30	-0,6067	-0,98634	-1,09981	-1,23909	-1,2868	-1,35576
35	-0,70548	-1,02358	-1,26587	-1,23909	-1,38854	-1,48195
40	-0,98551	-1,11281	-1,54945	-1,4544	-1,65117	-1,727
45	-0,9938	-1,13377	-1,45045	-1,72857	-1,84801	-1,95965
50	-1,09897	-1,11281	-1,48472	-1,8259	-1,978	-1,92975
55	-1,25859	-1,26565	-1,60279	-2,18688	-2,17919	-2,04167
60	-1,40978	-1,44612	-1,70992	-2,24471	-2,3892	-2,42753
65	-1,48123	-1,39442	-1,76343	-2,33442	-2,43961	-2,53847
70	-1,64927	-1,43652	-1,79128	-2,84811	-2,74418	-2,95346
75	-1,69813	-1,64269	-2,42335	-2,94838	-2,97967	-3,12773
80	-1,68982	-1,99845	-2,35547	-3,12034	-3,36048	-3,22757
85	-1,79436	-2,36934	-2,2615	-3,28087	-4,20452	-3,6357
90	-1,87062	-2,76622	-2,93898	-3,33738	-4,52572	-3,88398
95	-2,05483	-3,05732	-3,96813	-4,01725	-4,80137	-4,91193

Ce	114,407	54,9102	14,3171	5,26015	2,17128	0,79165
Co	132,631	78,7463	29,7696	11,2232	7,56301	2,98731
k	0,0220	0,0265	0,0319	0,0389	0,0443	0,0431



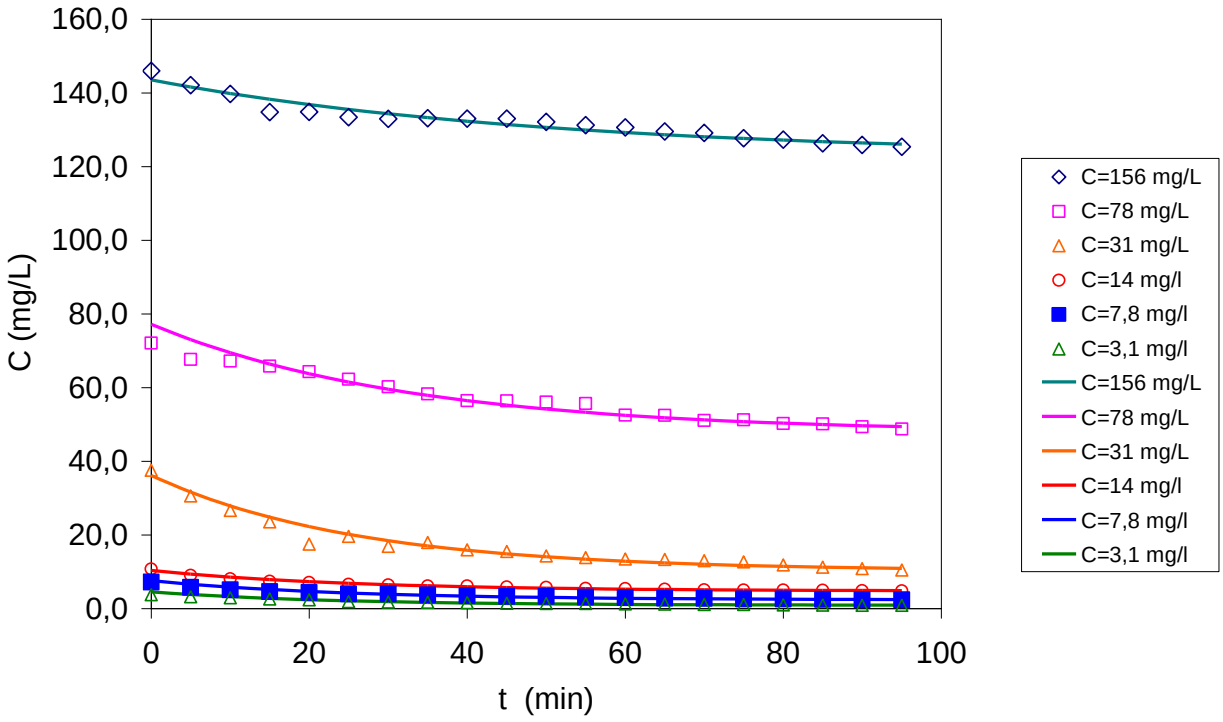
Γραφική 9: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+50min.

Πινάκας 10: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+50min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	146,0	72,1	37,6	10,8	7,2	3,8	143,5	77,2	36,1	10,4	7,6	4,5
5	142,1	67,6	30,6	9,0	5,8	3,2	141,6	73,0	31,6	9,4	6,6	3,8
10	139,7	67,2	26,6	8,1	5,1	3,0	139,9	69,5	27,9	8,6	5,8	3,2
15	134,8	65,8	23,6	7,4	4,6	2,6	138,3	66,4	24,8	7,9	5,2	2,8
20	134,8	64,3	17,5	7,1	4,4	2,4	136,8	63,8	22,3	7,3	4,7	2,4
25	133,4	62,3	19,6	6,6	4,0	1,9	135,5	61,5	20,2	6,9	4,2	2,1
30	133,0	60,2	16,9	6,4	4,0	1,8	134,4	59,6	18,4	6,5	3,9	1,9
35	133,2	58,3	18,0	6,1	3,7	1,7	133,3	57,9	17,0	6,2	3,6	1,7
40	133,0	56,5	16,0	6,2	3,5	1,6	132,3	56,5	15,8	5,9	3,4	1,5
45	133,0	56,4	15,5	5,9	3,3	1,4	131,4	55,2	14,9	5,7	3,2	1,4
50	132,1	56,1	14,3	5,8	3,3	1,4	130,6	54,2	14,1	5,5	3,0	1,3
55	131,3	55,7	13,9	5,5	3,1	1,4	129,9	53,3	13,4	5,4	2,9	1,2
60	130,7	52,5	13,5	5,4	3,0	1,3	129,2	52,5	12,8	5,3	2,8	1,1
65	129,5	52,5	13,4	5,3	2,8	1,2	128,7	51,8	12,4	5,2	2,7	1,1
70	129,1	51,1	13,0	5,1	2,7	1,1	128,1	51,3	12,0	5,1	2,6	1,0
75	127,7	51,2	12,7	5,1	2,6	1,1	127,6	50,8	11,7	5,0	2,6	1,0
80	127,3	50,2	11,9	5,0	2,6	1,0	127,2	50,3	11,5	5,0	2,5	1,0
85	126,3	50,1	11,3	5,0	2,5	0,9	126,8	50,0	11,2	5,0	2,5	1,0
90	125,8	49,4	10,9	4,9	2,4	0,9	126,4	49,7	11,1	4,9	2,5	0,9
95	125,4	48,7	10,5	4,8	2,4	0,9	126,1	49,4	10,9	4,9	2,4	0,9

Ce	122,9	47,8	10,3	4,7	2,3	0,9
Co	143,5	77,2	36,1	10,4	7,6	4,5
k	0,0196	0,0305	0,0384	0,0390	0,0405	0,0434
sum	40,9471	74,1203	36,9215	1,01436	2,11888	1,25886
n-p	18	18	18	18	18	18
s	1,50826	2,02923	1,4322	0,23739	0,3431	0,26446

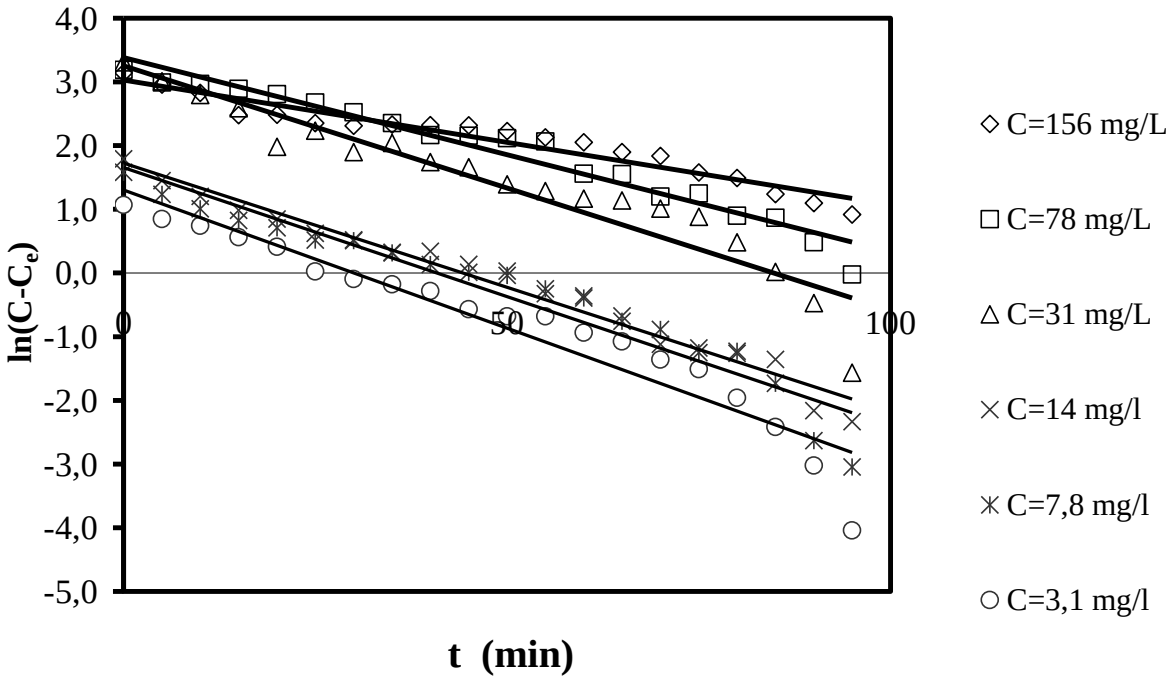


Γραφική 10 : Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+50min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 11 : Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+50min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,14006	3,18993	3,30756	1,7922	1,58064	1,06757
5	2,95724	2,98952	3,01139	1,45117	1,23616	0,84585
10	2,8258	2,96749	2,79559	1,20355	1,009	0,74217
15	2,47809	2,89232	2,58767	0,9841	0,82623	0,56058
20	2,48303	2,80777	1,98056	0,84619	0,70793	0,41291
25	2,35473	2,67518	2,23594	0,62243	0,51864	0,02234
30	2,3121	2,5223	1,89665	0,5193	0,50773	-0,0946
35	2,33221	2,35473	2,04254	0,32491	0,31463	-0,17815
40	2,32076	2,16279	1,7399	0,3416	0,13327	-0,28443
45	2,31788	2,15342	1,66088	0,13667	0,01255	-0,5697
50	2,22753	2,11631	1,39166	0,03142	-0,03677	-0,68137
55	2,12857	2,06484	1,28656	-0,32526	-0,24963	-0,68137
60	2,05321	1,55804	1,16806	-0,35994	-0,39227	-0,93887
65	1,89669	1,55234	1,13825	-0,67426	-0,75821	-1,07393
70	1,83874	1,19975	1,00953	-1,12012	-0,88741	-1,35981
75	1,57902	1,24735	0,88187	-1,17783	-1,25142	-1,5093
80	1,49264	0,89871	0,48283	-1,26032	-1,23041	-1,95965
85	1,23776	0,86524	0,01663	-1,35807	-1,73248	-2,41782
90	1,09576	0,48312	-0,47197	-2,16166	-2,63359	-3,02297
95	0,9192	-0,02546	-1,5641	-2,33418	-3,04465	-4,0434

Ce	122,857	47,7681	10,2545	4,74763	2,33304	0,85935
Co	143,5202	77,1871	36,1271	10,3652	7,56745	4,54016
ln(Co-Ce)	3,0283	3,3816	3,2532	1,7259	1,6553	1,3031
k	0,0196	0,0305	0,0384	0,0390	0,0405	0,0434
R	-0,9662	-0,9789	-0,9515	-0,9874	-0,9648	-0,9581
R^2	0,9336	0,9581	0,9054	0,9749	0,9308	0,9180

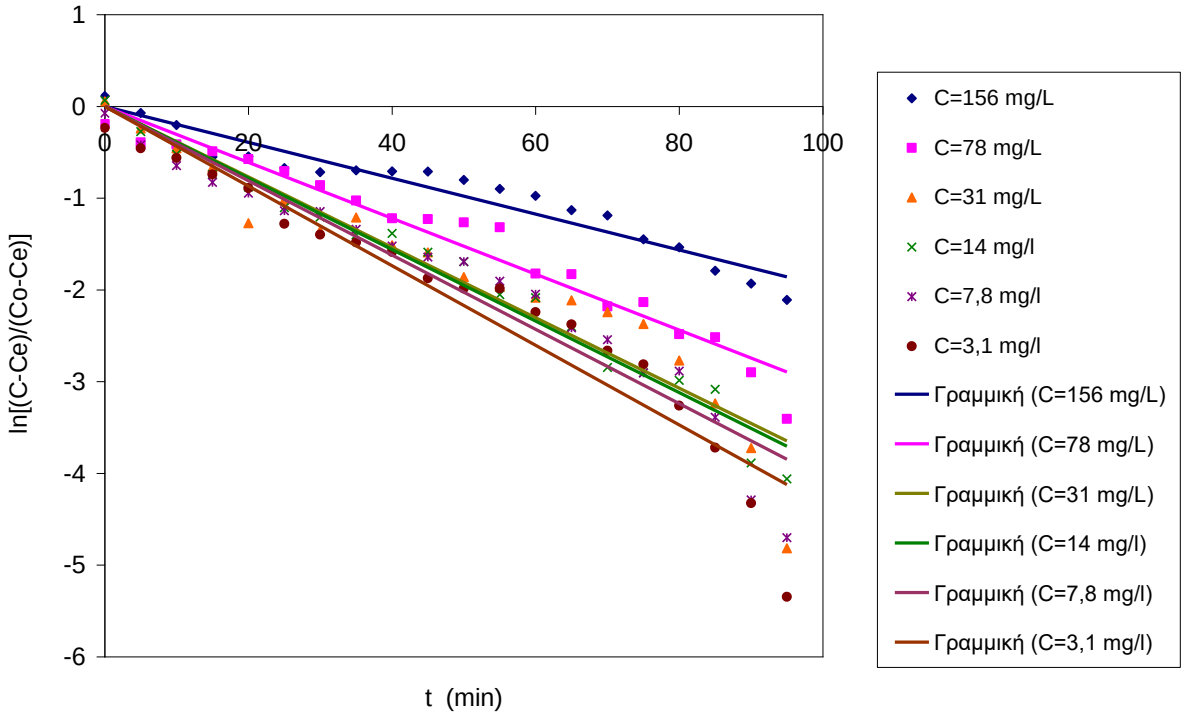


Γραφική 11: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+50min.

Πίνακας 12: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 160^0C+50min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,11172	-0,19171	0,05437	0,06629	-0,07462	-0,23556
5	-0,0711	-0,39212	-0,2418	-0,27473	-0,4191	-0,45729
10	-0,20254	-0,41415	-0,45759	-0,52236	-0,64625	-0,56097
15	-0,55025	-0,48932	-0,66551	-0,7418	-0,82903	-0,74256
20	-0,54531	-0,57386	-1,27263	-0,87971	-0,94732	-0,89022
25	-0,67361	-0,70646	-1,01724	-1,10347	-1,13662	-1,28079
30	-0,71625	-0,85934	-1,35653	-1,2066	-1,14752	-1,39773
35	-0,69614	-1,02691	-1,21065	-1,401	-1,34062	-1,48128
40	-0,70758	-1,21885	-1,51328	-1,38431	-1,52199	-1,58756
45	-0,71046	-1,22822	-1,5923	-1,58924	-1,6427	-1,87283
50	-0,80081	-1,26532	-1,86153	-1,69448	-1,69202	-1,9845
55	-0,89977	-1,3168	-1,96662	-2,05117	-1,90488	-1,9845
60	-0,97514	-1,82359	-2,08512	-2,08585	-2,04752	-2,242
65	-1,13165	-1,82929	-2,11493	-2,40016	-2,41347	-2,37706
70	-1,18961	-2,18189	-2,24366	-2,84602	-2,54267	-2,66294
75	-1,44932	-2,13428	-2,37131	-2,90373	-2,90668	-2,81244
80	-1,5357	-2,48293	-2,77035	-2,98622	-2,88567	-3,26279
85	-1,79059	-2,5164	-3,23655	-3,08397	-3,38774	-3,72095
90	-1,93258	-2,89851	-3,72516	-3,88757	-4,28885	-4,32611
95	-2,10914	-3,4071	-4,81728	-4,06008	-4,6999	-5,34653

Ce	122,857	47,7681	10,2545	4,74763	2,33304	0,85935
Co	143,52	77,1871	36,1271	10,3652	7,56745	4,54016
k	0,0196	0,0305	0,0384	0,0390	0,0405	0,0434



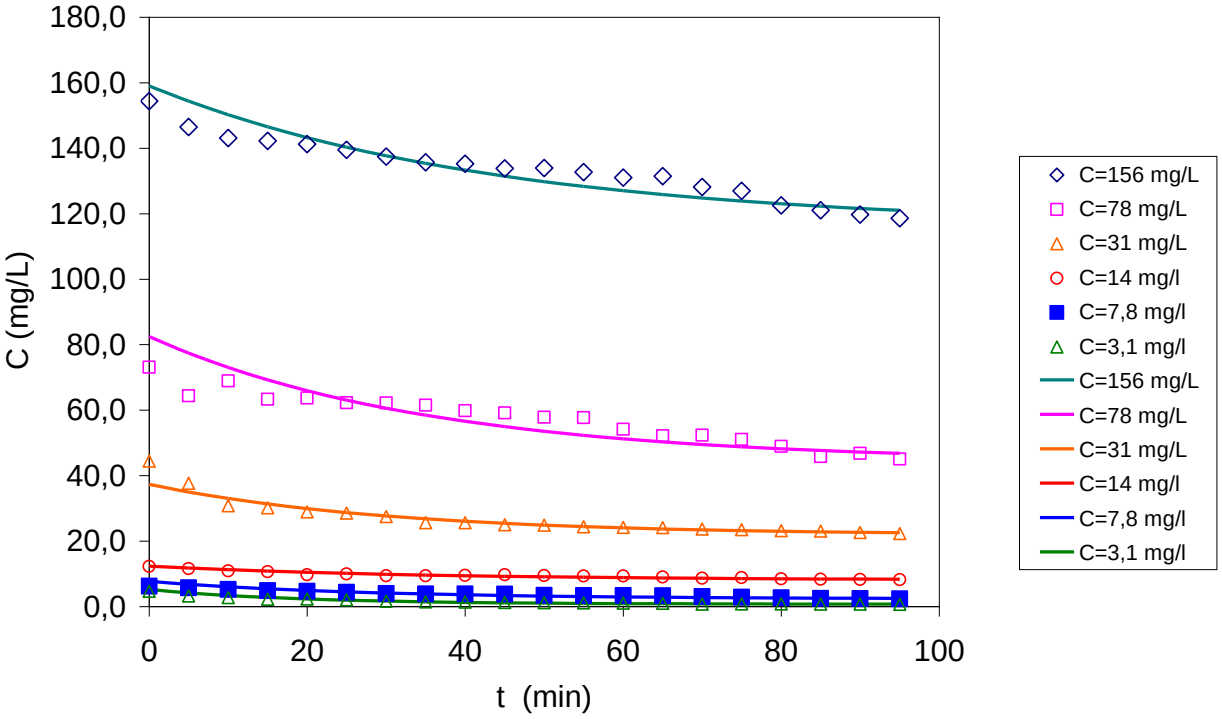
Γραφική 12: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+0min.

Πινάκας 13: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	154,4	73,1	44,4	12,3	6,2	4,7	159,0	82,4	37,3	12,3	7,7	5,2
5	146,5	64,4	37,7	11,6	5,7	3,2	154,4	77,4	35,0	11,8	6,8	4,2
10	143,1	68,9	30,8	10,9	5,2	2,7	150,2	73,0	33,0	11,3	6,1	3,4
15	142,2	63,3	30,2	10,6	4,8	2,2	146,5	69,3	31,3	10,8	5,4	2,8
20	141,2	63,7	28,9	9,7	4,7	2,3	143,2	66,0	29,9	10,5	4,9	2,3
25	139,5	62,3	28,5	9,9	4,4	2,0	140,3	63,1	28,7	10,1	4,5	1,9
30	137,4	62,2	27,5	9,4	4,0	1,6	137,7	60,6	27,7	9,9	4,1	1,7
35	135,7	61,5	25,6	9,4	3,9	1,5	135,4	58,5	26,8	9,6	3,8	1,4
40	135,2	59,8	25,6	9,6	3,9	1,3	133,3	56,6	26,1	9,4	3,6	1,3
45	133,8	59,1	25,0	9,7	3,8	1,3	131,4	54,9	25,4	9,2	3,4	1,1
50	134,0	57,8	24,9	9,5	3,4	1,2	129,8	53,5	24,9	9,1	3,2	1,0
55	132,7	57,7	24,4	9,4	3,3	1,1	128,3	52,3	24,4	8,9	3,1	1,0
60	131,0	54,1	24,2	9,3	3,3	1,1	127,0	51,2	24,0	8,8	2,9	0,9
65	131,5	52,2	24,1	9,1	3,3	1,0	125,8	50,3	23,7	8,7	2,8	0,8
70	128,2	52,4	23,7	8,7	3,0	0,8	124,8	49,5	23,4	8,6	2,8	0,8
75	127,0	51,1	23,5	8,8	2,9	0,8	123,9	48,8	23,2	8,6	2,7	0,8
80	122,5	48,9	23,2	8,5	2,7	0,8	123,0	48,2	23,0	8,5	2,6	0,8
85	121,0	45,8	23,1	8,3	2,5	0,7	122,3	47,7	22,8	8,4	2,6	0,7
90	119,8	46,8	22,6	8,3	2,4	0,7	121,6	47,2	22,7	8,4	2,5	0,7
95	118,6	45,1	22,3	8,2	2,4	0,7	121,0	46,8	22,6	8,4	2,5	0,7

Ce	116,2	44,2	21,9	8,1	2,3	0,7
Co	159,0	82,4	37,3	12,3	7,7	5,2
k	0,0230	0,0281	0,0326	0,0291	0,0365	0,0512
sum	285,272	435,308	67,1927	2,19872	5,54439	2,11699
n-p	18	18	18	18	18	18
s	3,98101	4,9177	1,93208	0,3495	0,555	0,34294

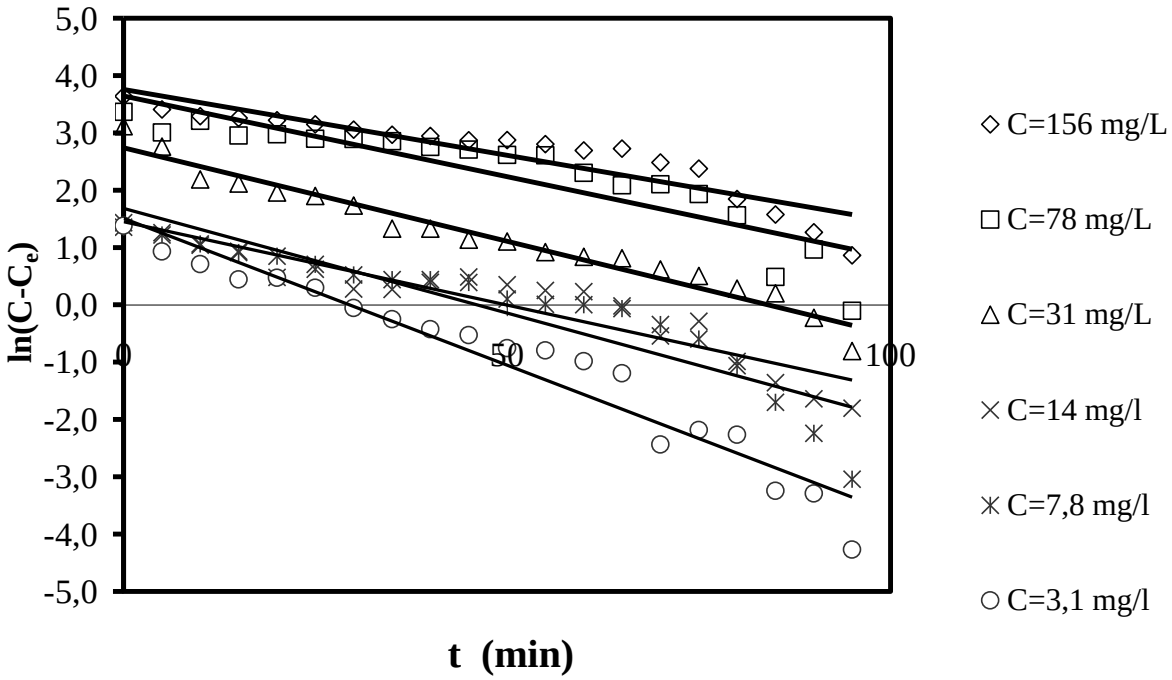


Γραφική 13 : Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+0min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 14: Νεπέριοι λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,64184	3,36553	3,11656	1,43121	1,35403	1,3803
5	3,4097	3,00605	2,76013	1,25807	1,2192	0,92965
10	3,29125	3,20905	2,18914	1,04073	1,06322	0,71015
15	3,25878	2,95378	2,11683	0,93572	0,91444	0,44184
20	3,21931	2,97336	1,95855	0,4793	0,84817	0,4724
25	3,14775	2,89565	1,89858	0,62056	0,70798	0,29651
30	3,05457	2,89265	1,73125	0,27465	0,5199	-0,05425
35	2,96818	2,85441	1,33006	0,26761	0,43971	-0,25153
40	2,94665	2,75274	1,33006	0,39291	0,4384	-0,42441
45	2,86941	2,70683	1,13787	0,48526	0,39021	-0,52921
50	2,87606	2,61612	1,10478	0,34959	0,10086	-0,75614
55	2,80409	2,60618	0,92092	0,25101	0,00864	-0,79713
60	2,69408	2,30033	0,83687	0,22933	0,00056	-0,9843
65	2,72505	2,08354	0,81472	-0,01824	-0,06659	-1,19405
70	2,4816	2,10351	0,61752	-0,54219	-0,34514	-2,43748
75	2,37546	1,93147	0,5023	-0,28717	-0,59458	-2,18367
80	1,84456	1,56248	0,28141	-0,9862	-1,0644	-2,26722
85	1,57567	0,48579	0,2024	-1,35636	-1,69826	-3,24513
90	1,26547	0,96276	-0,2268	-1,6401	-2,24226	-3,29206
95	0,86355	-0,10398	-0,80761	-1,80198	-3,04296	-4,26849

Ce	116,206	44,1608	21,8503	8,08364	2,33699	0,68614
Co	159,0094	82,4312	37,3149	12,3475	7,71101	5,2088
ln(Co-Ce)	3,7566	3,6447	2,7386	1,4502	1,6816	1,5091
k	0,0230	0,0281	0,0326	0,0291	0,0365	0,0512
R	-0,9179	-0,8922	-0,9793	-0,9369	-0,9222	-0,9699
R^2	0,8426	0,7960	0,9590	0,8778	0,8504	0,9408

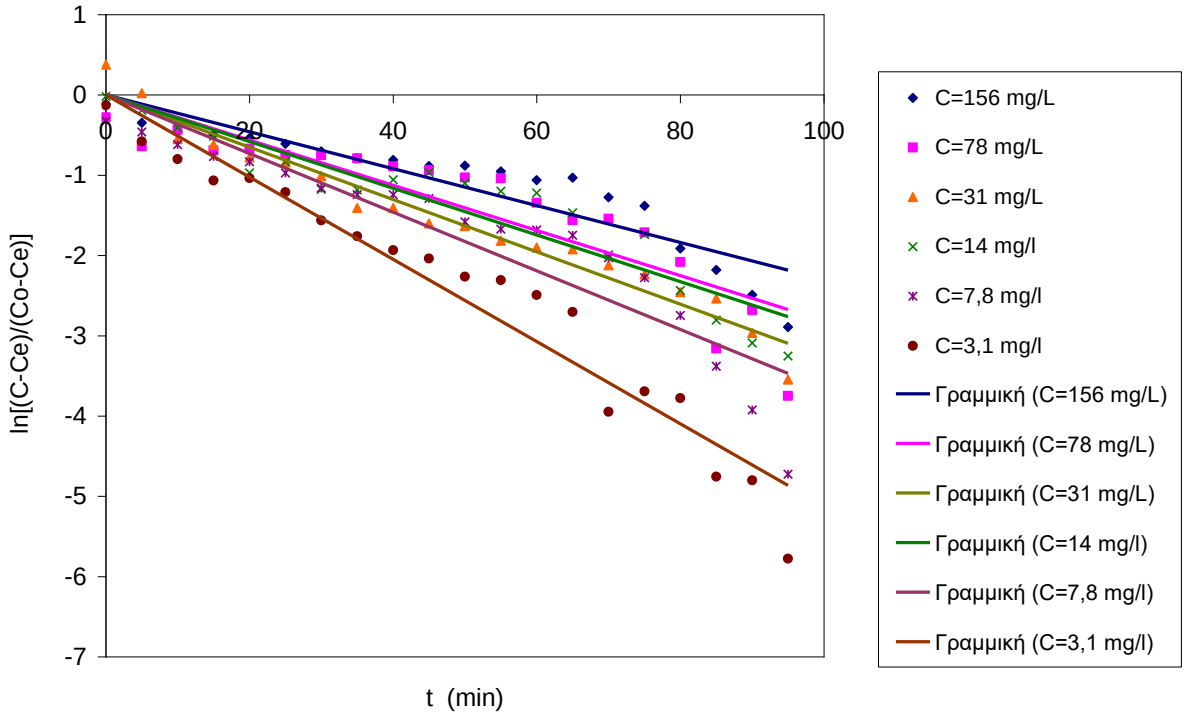


Γραφική 14: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240°C+0min.

Πίνακας 15: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	-0,11477	-0,27915	0,378	-0,01898	-0,32755	-0,1288
5	-0,34691	-0,63863	0,02157	-0,19211	-0,46238	-0,57945
10	-0,46536	-0,43563	-0,54942	-0,40945	-0,61835	-0,79895
15	-0,49782	-0,69089	-0,62173	-0,51446	-0,76714	-1,06726
20	-0,53729	-0,67132	-0,78	-0,97088	-0,83341	-1,0367
25	-0,60886	-0,74903	-0,83997	-0,82963	-0,9736	-1,21259
30	-0,70204	-0,75202	-1,00731	-1,17553	-1,16168	-1,56335
35	-0,78843	-0,79027	-1,4085	-1,18258	-1,24187	-1,76063
40	-0,80996	-0,89194	-1,4085	-1,05728	-1,24317	-1,93351
45	-0,8872	-0,93785	-1,60069	-0,96493	-1,29137	-2,03831
50	-0,88055	-1,02856	-1,63377	-1,10059	-1,58071	-2,26524
55	-0,95251	-1,03849	-1,81764	-1,19917	-1,67294	-2,30623
60	-1,06252	-1,34434	-1,90168	-1,22085	-1,68102	-2,4934
65	-1,03155	-1,56113	-1,92383	-1,46843	-1,74817	-2,70315
70	-1,27501	-1,54117	-2,12103	-1,99237	-2,02672	-3,94658
75	-1,38115	-1,71321	-2,23626	-1,73736	-2,27615	-3,69277
80	-1,91205	-2,0822	-2,45714	-2,43638	-2,74598	-3,77632
85	-2,18094	-3,15889	-2,53616	-2,80654	-3,37984	-4,75423
90	-2,49114	-2,68191	-2,96536	-3,09029	-3,92383	-4,80116
95	-2,89306	-3,74866	-3,54616	-3,25216	-4,72453	-5,77759

Ce	116,206	44,1608	21,8503	8,08364	2,33699	0,68614
Co	159,009	82,4312	37,3149	12,3475	7,71101	5,2088
k	0,0230	0,0281	0,0326	0,0291	0,0365	0,0512



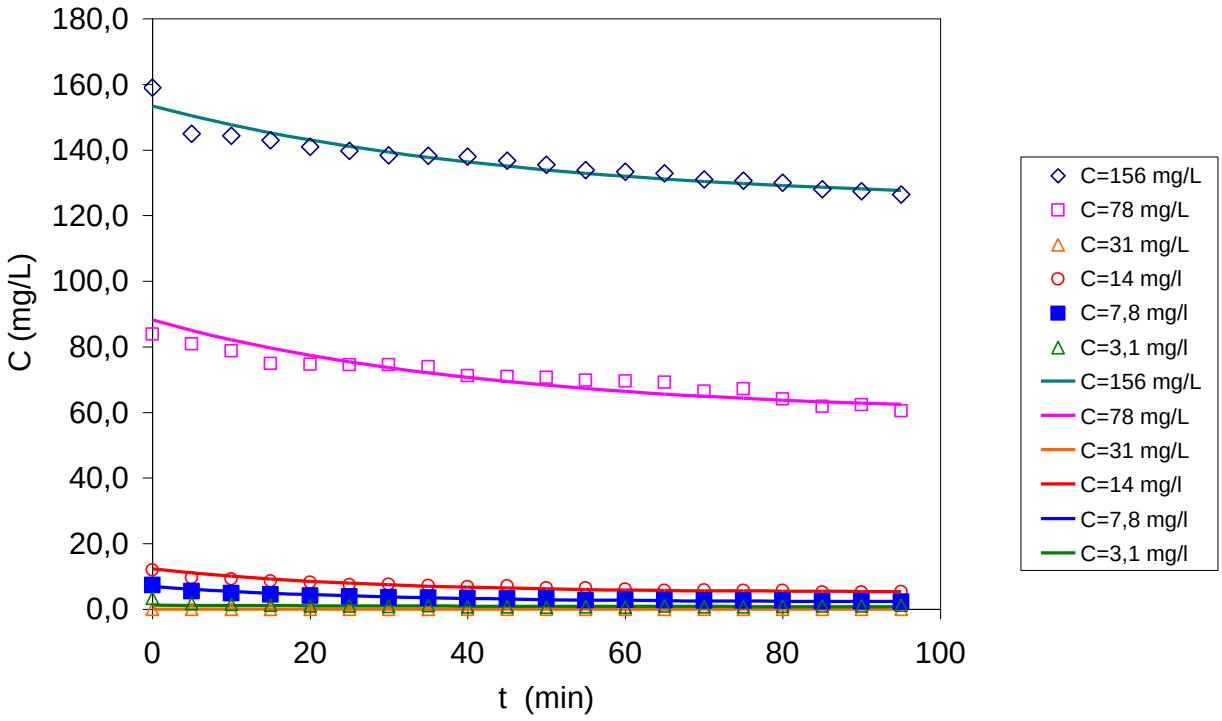
Γραφική 15: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+20min.

Πινάκας 16: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	159,0	83,9	33,9	11,9	7,3	3,4	153,3	88,1	36,5	12,4	7,0	1,2
5	144,9	80,9	29,6	9,6	5,5	1,8	150,3	85,0	33,3	11,1	6,2	1,1
10	144,3	78,7	27,9	9,3	4,8	1,4	147,6	82,1	30,6	10,1	5,5	1,1
15	143,0	74,8	26,7	8,6	4,4	1,2	145,2	79,6	28,3	9,2	4,9	1,1
20	140,9	74,7	25,8	8,2	4,1	1,1	143,0	77,4	26,4	8,5	4,4	1,0
25	139,7	74,6	24,6	7,5	3,8	1,0	141,1	75,4	24,8	7,9	4,1	1,0
30	138,4	74,5	23,6	7,6	3,6	0,8	139,3	73,6	23,5	7,4	3,7	1,0
35	138,3	73,9	22,7	7,2	3,4	1,1	137,7	72,0	22,3	7,0	3,5	0,9
40	138,0	71,1	21,9	6,8	3,4	0,8	136,3	70,6	21,3	6,7	3,2	0,9
45	136,7	70,9	20,9	7,0	3,3	0,7	135,0	69,4	20,5	6,4	3,1	0,9
50	135,5	70,6	21,4	6,4	3,2	0,7	133,9	68,2	19,8	6,2	2,9	0,9
55	133,9	69,8	20,6	6,5	2,8	0,8	132,9	67,3	19,2	6,0	2,8	0,9
60	133,4	69,6	19,3	6,1	2,8	0,7	132,0	66,4	18,8	5,9	2,7	0,8
65	132,9	69,2	18,5	5,7	2,7	1,0	131,1	65,6	18,3	5,7	2,6	0,8
70	131,0	66,4	18,3	5,8	2,6	0,8	130,4	64,9	18,0	5,6	2,5	0,8
75	130,6	67,2	19,5	5,7	2,6	0,8	129,7	64,3	17,7	5,5	2,5	0,8
80	130,0	64,1	17,5	5,8	2,6	0,9	129,1	63,7	17,4	5,5	2,4	0,8
85	128,0	61,9	17,1	5,2	2,4	1,0	128,6	63,2	17,2	5,4	2,4	0,8
90	127,3	62,3	16,8	5,2	2,3	0,9	128,1	62,8	17,1	5,4	2,3	0,8
95	126,4	60,5	16,4	5,3	2,2	1,2	127,7	62,4	16,9	5,3	2,3	0,8

Ce	123,9	59,3	16,1	5,1	2,2	0,7
Co	153,3	88,1	36,5	12,4	7,0	1,2
k	0,0215	0,0234	0,0340	0,0384	0,0377	0,0183
sum	103,273	135,338	40,4	4,62976	1,5427	5,71147
n-p	18	18	18	18	18	18
s	2,39528	2,74204	1,49815	0,50716	0,29275	0,5633

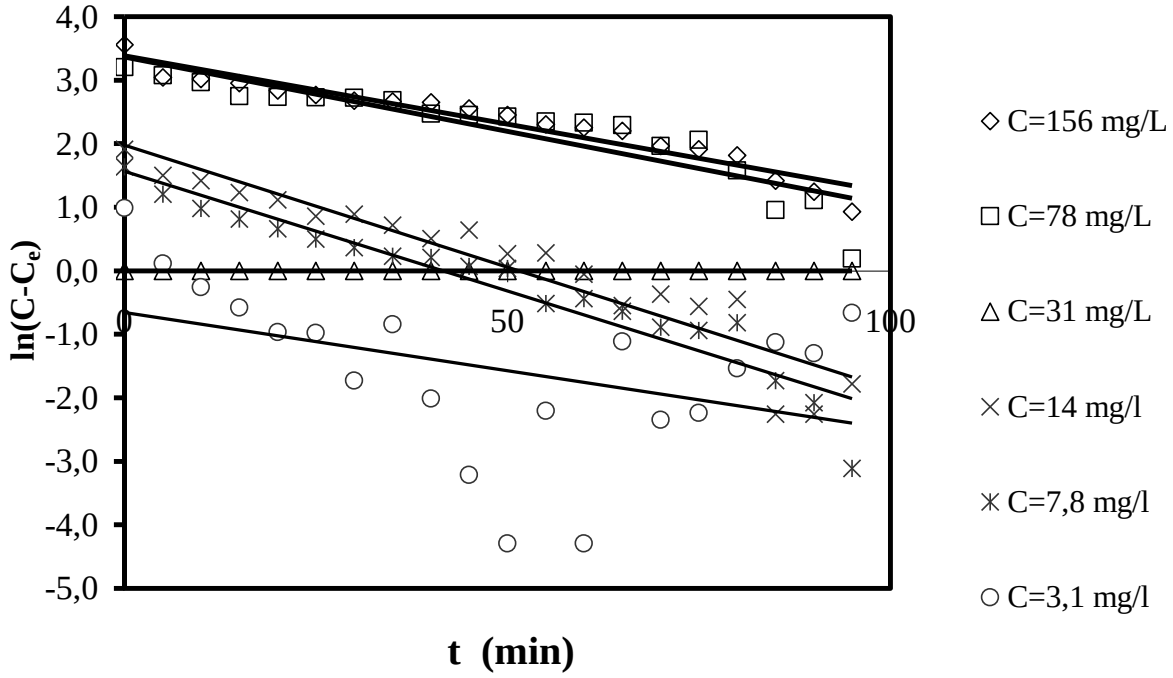


Γραφική 16: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+20min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 17: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,55798	3,2016	2,87653	1,90914	1,63592	0,98695
5	3,04503	3,07411	2,60505	1,50377	1,20731	0,11166
10	3,01964	2,96754	2,46624	1,41666	0,97812	-0,25654
15	2,95114	2,74429	2,35587	1,23004	0,81388	-0,57846
20	2,83617	2,73206	2,27523	1,11676	0,66115	-0,96292
25	2,76435	2,72676	2,13827	0,86006	0,498	-0,97769
30	2,6751	2,72322	2,01471	0,88814	0,36229	-1,73063
35	2,6668	2,68523	1,88972	0,7158	0,22795	-0,84297
40	2,64788	2,47225	1,7519	0,50307	0,20837	-2,01251
45	2,55487	2,45148	1,57748	0,64253	0,06884	-3,21097
50	2,45293	2,4279	1,67073	0,26982	0,03804	-4,2942
55	2,30547	2,34844	1,50844	0,27804	-0,51379	-2,20551
60	2,2544	2,33018	1,15818	-0,05455	-0,44184	-4,2942
65	2,20069	2,29262	0,87455	-0,54605	-0,64006	-1,11529
70	1,96508	1,96569	0,78929	-0,36912	-0,8872	-2,3455
75	1,91074	2,06316	1,22553	-0,56409	-0,94278	-2,23874
80	1,81639	1,57657	0,3337	-0,45379	-0,82064	-1,53918
85	1,41866	0,95197	-0,0424	-2,25554	-1,72911	-1,12667
90	1,24466	1,1066	-0,36862	-2,25554	-2,07898	-1,3006
95	0,92736	0,19056	-1,11268	-1,78322	-3,11018	-0,66312

Ce	123,863	59,2862	16,1052	5,13602	2,18506	0,66873
Co	153,3487	88,1348	36,5005	12,3628	6,97525	1,18587
ln(Co-Ce)	3,3839	3,3621	3,0153	1,9778	1,5666	-0,6595
k	0,0215	0,0234	0,0340	0,0384	0,0377	0,0183
R	-0,9653	-0,9023	-0,9516	-0,9468	-0,9551	-0,4064
R^2	0,9319	0,8142	0,9055	0,8965	0,9121	0,1652

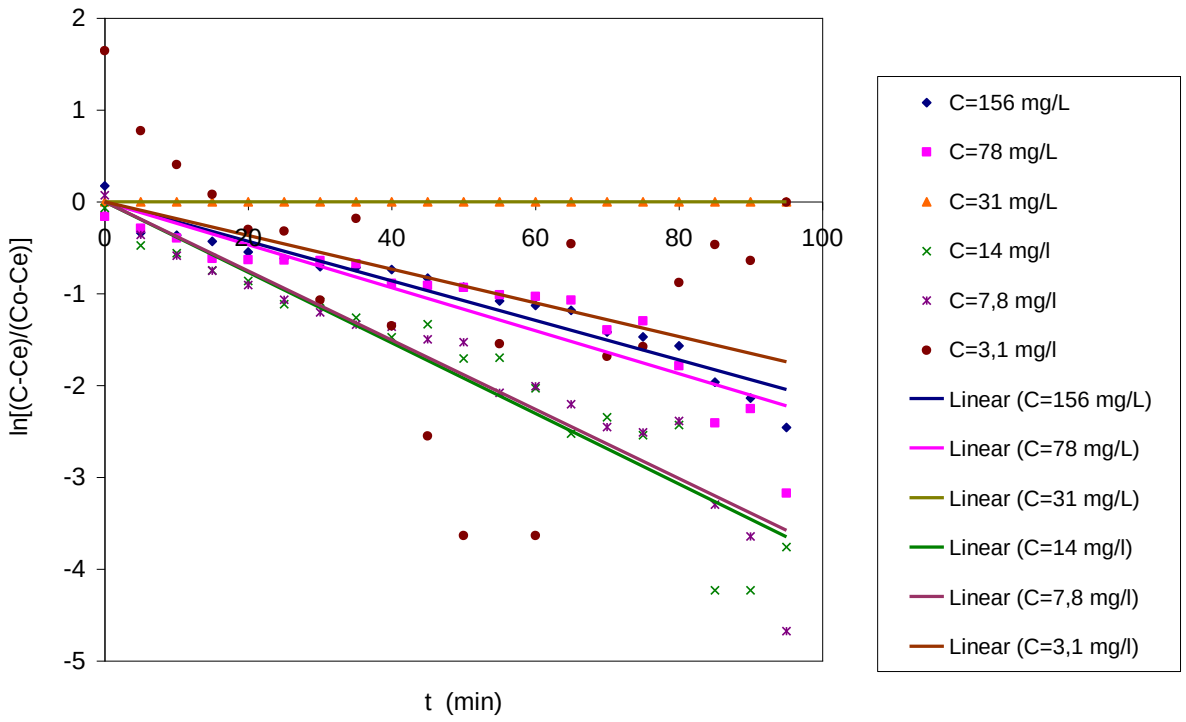


Γραφική 17: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+20min.

Πίνακας 18: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση 240^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,17407	-0,16046	-0,13877	-0,06864	0,06935	1,6464
5	-0,33888	-0,28795	-0,41025	-0,47402	-0,35926	0,77111
10	-0,36427	-0,39453	-0,54906	-0,56113	-0,58845	0,40291
15	-0,43277	-0,61777	-0,65944	-0,74775	-0,75269	0,08099
20	-0,54774	-0,63001	-0,74007	-0,86103	-0,90542	-0,30347
25	-0,61956	-0,6353	-0,87704	-1,11773	-1,06857	-0,31824
30	-0,70881	-0,63884	-1,0006	-1,08965	-1,20428	-1,07118
35	-0,71711	-0,67683	-1,12558	-1,26199	-1,33862	-0,18352
40	-0,73603	-0,88982	-1,26341	-1,47471	-1,3582	-1,35306
45	-0,82904	-0,91058	-1,43782	-1,33525	-1,49773	-2,55152
50	-0,93098	-0,93417	-1,34458	-1,70796	-1,52853	-3,63475
55	-1,07844	-1,01363	-1,50687	-1,69974	-2,08036	-1,54606
60	-1,12951	-1,03189	-1,85713	-2,03233	-2,00841	-3,63475
65	-1,18322	-1,06944	-2,14075	-2,52384	-2,20663	-0,45584
70	-1,41883	-1,39637	-2,22601	-2,34691	-2,45377	-1,68605
75	-1,47317	-1,2989	-1,78977	-2,54188	-2,50935	-1,57929
80	-1,56752	-1,78549	-2,6816	-2,43158	-2,38721	-0,87973
85	-1,96525	-2,41009	-3,05771	-4,23333	-3,29568	-0,46722
90	-2,13925	-2,25546	-3,38393	-4,23333	-3,64555	-0,64115
95	-2,45655	-3,17151	-4,12799	-3,76101	-4,67675	-0,00367

Ce	123,863	59,2862	16,1052	5,13602	2,18506	0,66873
Co	153,349	88,1348	36,5005	12,3628	6,97525	1,18587
k	0,0215	0,0234	0,0340	0,0384	0,0377	0,0183



Γραφική 18: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

6. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Στην συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας και διαγράμματα για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

Πίνακας 19 : Αποτελέσματα της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L).

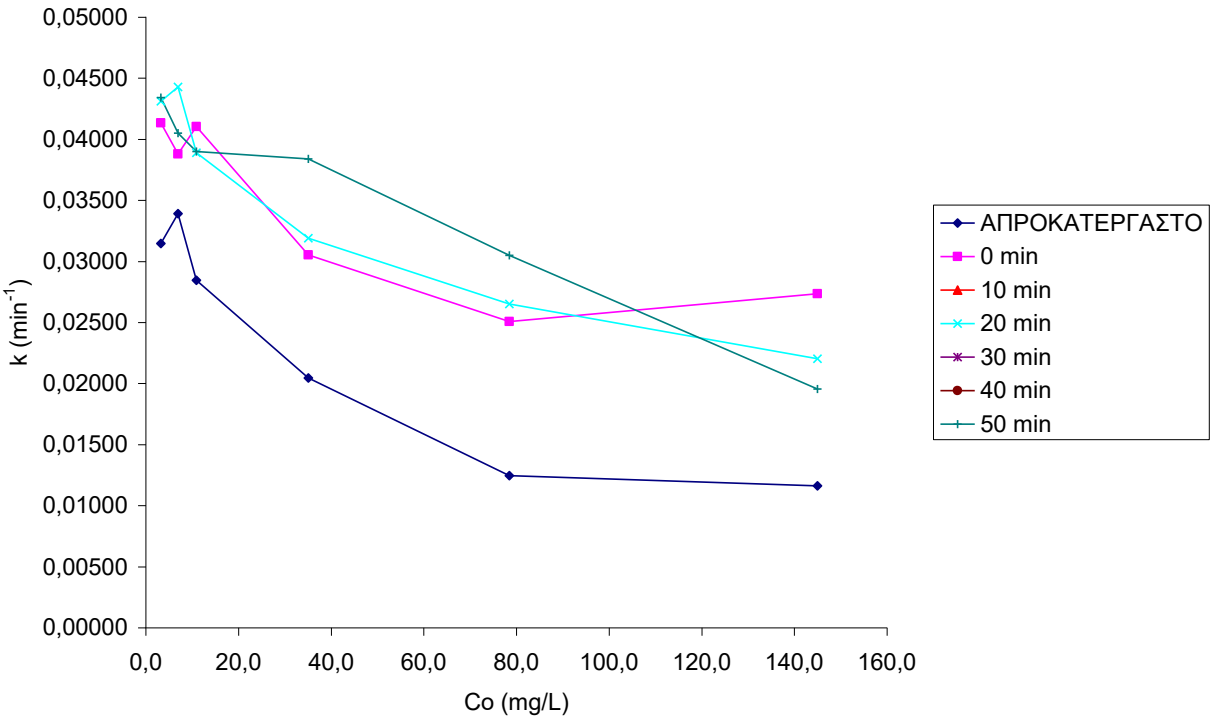
Co (mg/L)								
a/a	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**50 min**	**AVERAGE**
1	158,3	145,68		143,26			145,96	**145,0**
2	84,9	81,43		82,05			72,05	**78,5**
3	49,1	34,17		33,57			37,57	**35,1**
4	13,2	10,52		11,46			10,75	**10,9**
5	8,1	6,96		6,83			7,19	**7,0**
6	2,8	2,95		3,16			3,77	**3,3**

Πίνακας 20 : Μεταβολή της ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

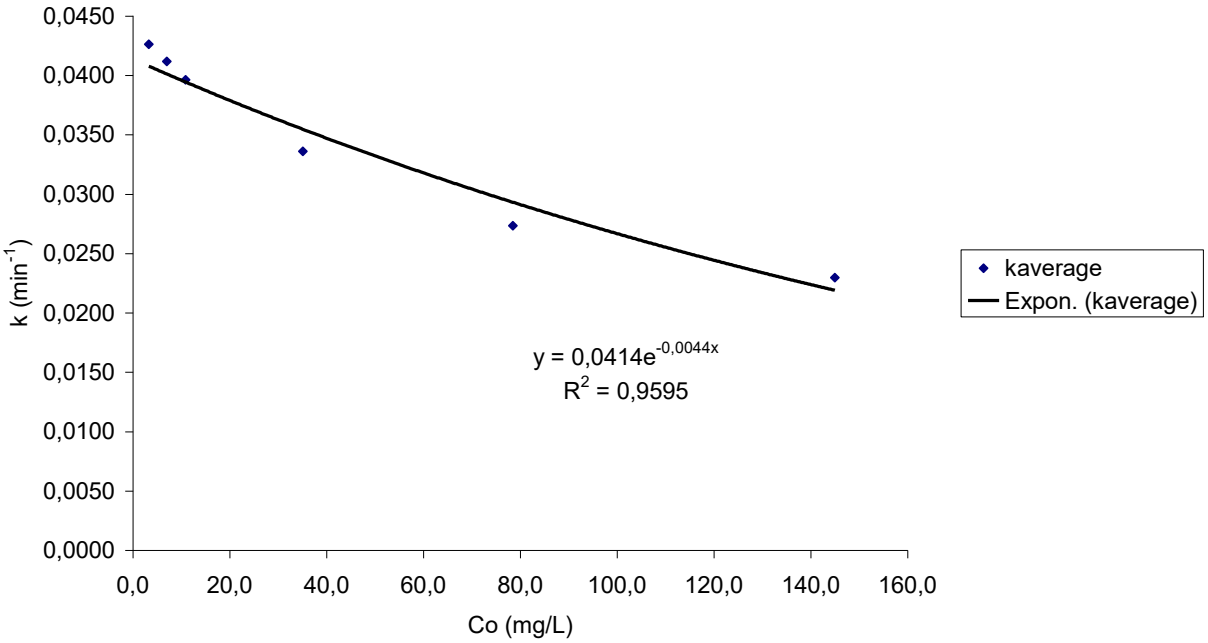
		k (min-1)						
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**50 min**	**$k_{average}$**
145,0	0,01160	0,0273		0,0220			0,0196	0,0230
78,5	0,01247	0,0251		0,0265			0,0305	0,0274
35,1	0,02046	0,0305		0,0319			0,0384	0,0336
10,9	0,02846	0,0410		0,0389			0,0390	0,0396
7,0	0,03389	0,0388		0,0443			0,0405	0,0412
3,3	0,03148	0,0413		0,0431			0,0434	0,0426
average	0,0231	0,0340		0,0345			0,0352	

Πίνακας 21: Ταχύτητα προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

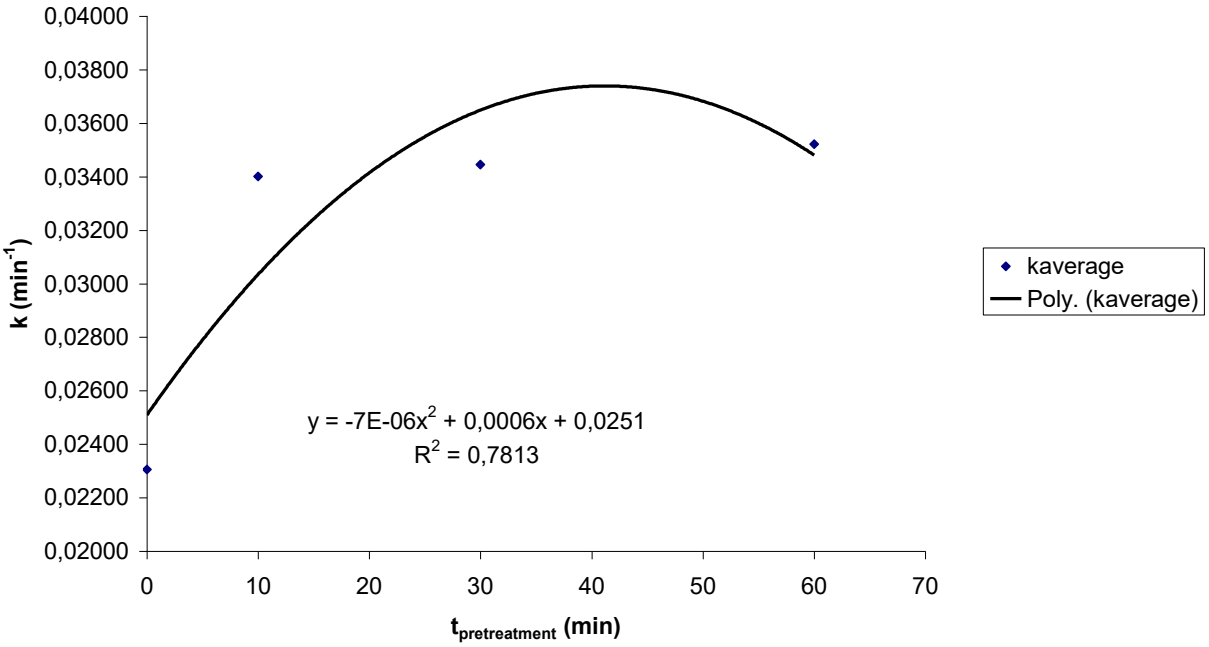
t_{pretr} **(min)**	**145,0**	**78,5**	**35,1**	**10,9**	**7,0**	**3,3**	$k_{average}$	t_{pretr} **(h)**	$t_{preheat}$ **(h)**
0	0,01160	0,01247	0,02046	0,02846	0,03389	0,03148	0,02306	0	10
10	0,02733	0,02508	0,03051	0,04103	0,03879	0,04132	0,03401	10	40
20								20	25%
30	0,02203	0,02650	0,03191	0,03890	0,04427	0,04312	0,03446	30	
40								40	
50								50	
60	0,01955	0,03048	0,03838	0,03899	0,04050	0,04340	0,03522		



Γράφημα 19 : Γραφική απεικόνιση της ταχύτητα προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.



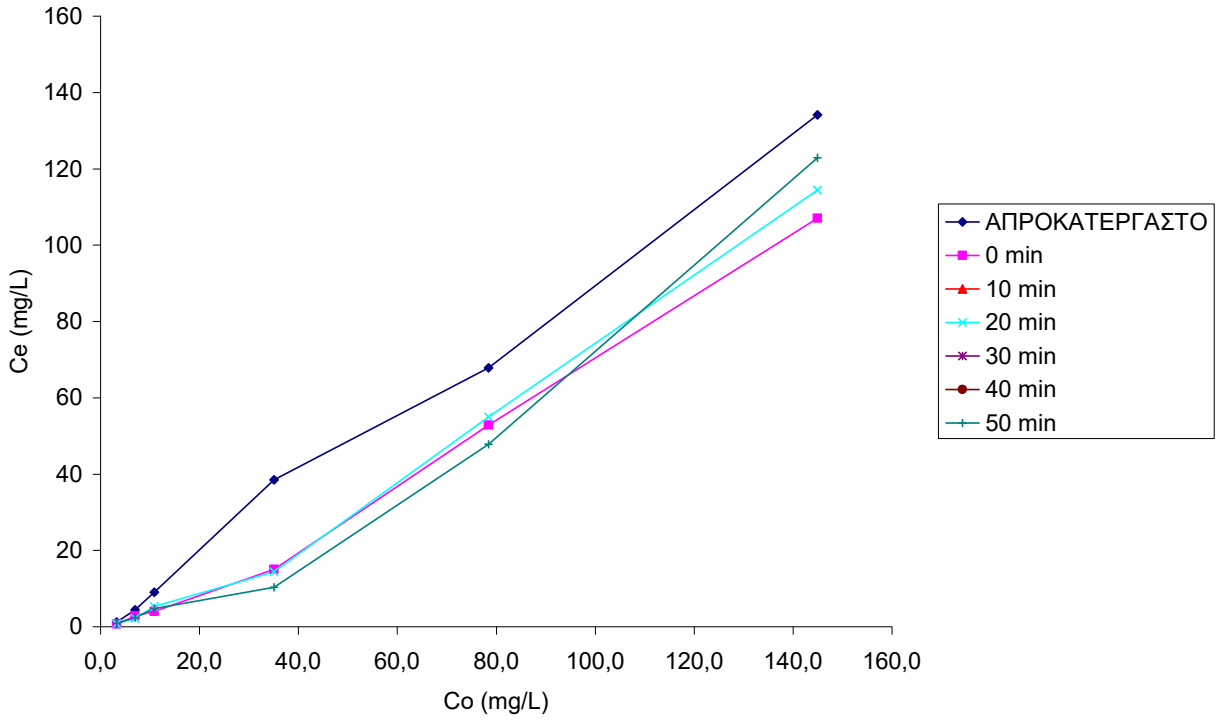
Γράφημα 20: Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, $k_{average}$ (min^{-1}) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.



Γράφημα 22 : Γραφική απεικόνιση της μέσης ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς .

Πίνακας 22 : Παράθεση της συγκέντρωσης Ce (mg/L) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

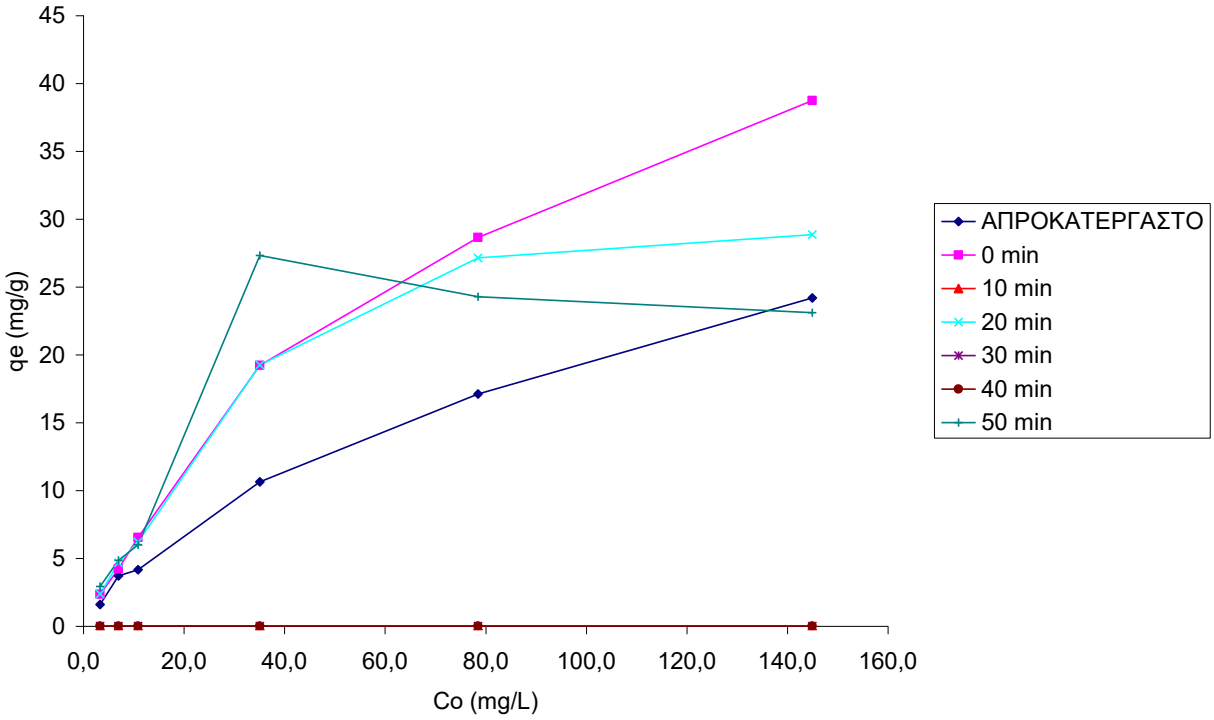
		Ce (mg/L)					
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**50 min**
145,0	134,09	106,96		114,41			122,86
78,5	67,80	52,79		54,91			47,77
35,1	38,4	14,95		14,32			10,25
10,9	9,02	3,97		5,26			4,75
7,0	4,42	2,74		2,17			2,33
3,3	1,20	0,62		0,79			0,86



Γράφημα 23 : Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης Ce (mg/L)συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

Πίνακας 23 : Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

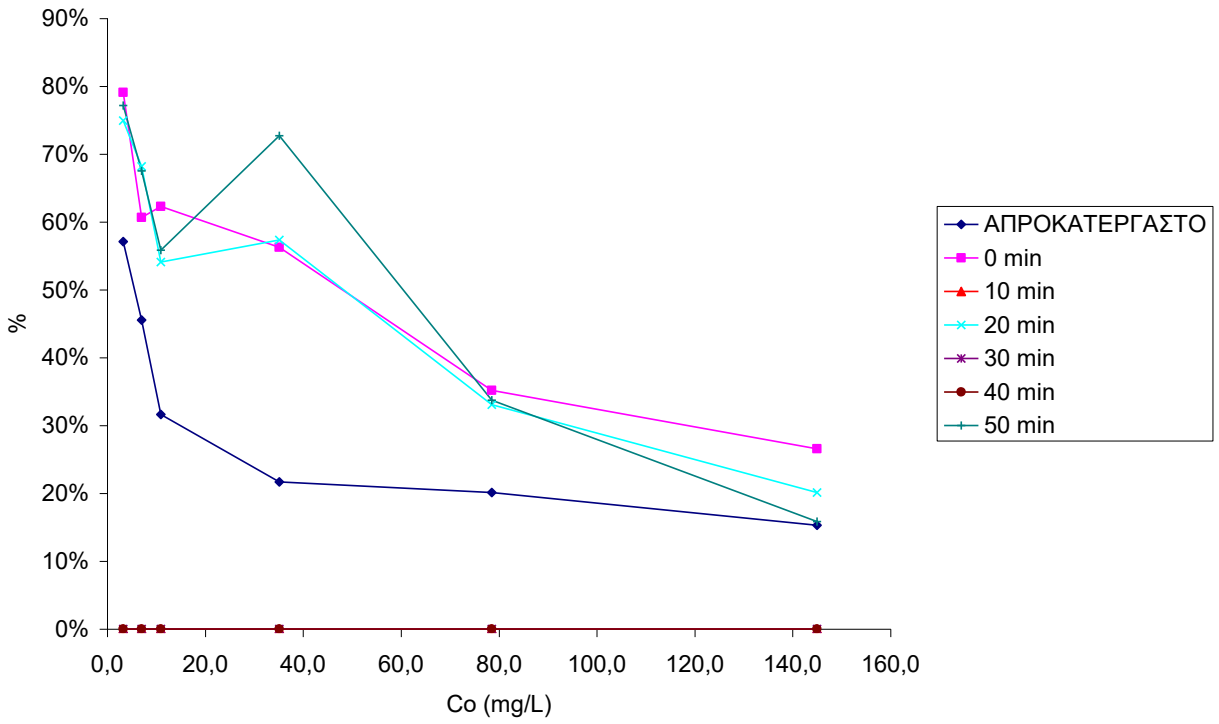
		qe (mg/g)					
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**50 min**
145,0	24,20	38,73	0,00	28,85	0,00	0,00	23,11
78,5	17,11	28,64	0,00	27,14	0,00	0,00	24,29
35,1	10,64	19,22	0,00	19,25	0,00	0,00	27,32
10,9	4,17	6,55	0,00	6,20	0,00	0,00	6,00
7,0	3,70	4,23	0,00	4,66	0,00	0,00	4,86
3,3	1,59	2,34	0,00	2,37	0,00	0,00	2,91



Γράφημα 24 : Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

Πίνακας 24 : Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

		%					
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**50 min**
145,0	15%	27%	#DIV/0!	20%	#DIV/0!	#DIV/0!	16%
78,5	20%	35%	#DIV/0!	33%	#DIV/0!	#DIV/0!	34%
35,1	22%	56%	#DIV/0!	57%	#DIV/0!	#DIV/0!	73%
10,9	32%	62%	#DIV/0!	54%	#DIV/0!	#DIV/0!	56%
7,0	46%	61%	#DIV/0!	68%	#DIV/0!	#DIV/0!	68%
3,3	57%	79%	#DIV/0!	75%	#DIV/0!	#DIV/0!	77%

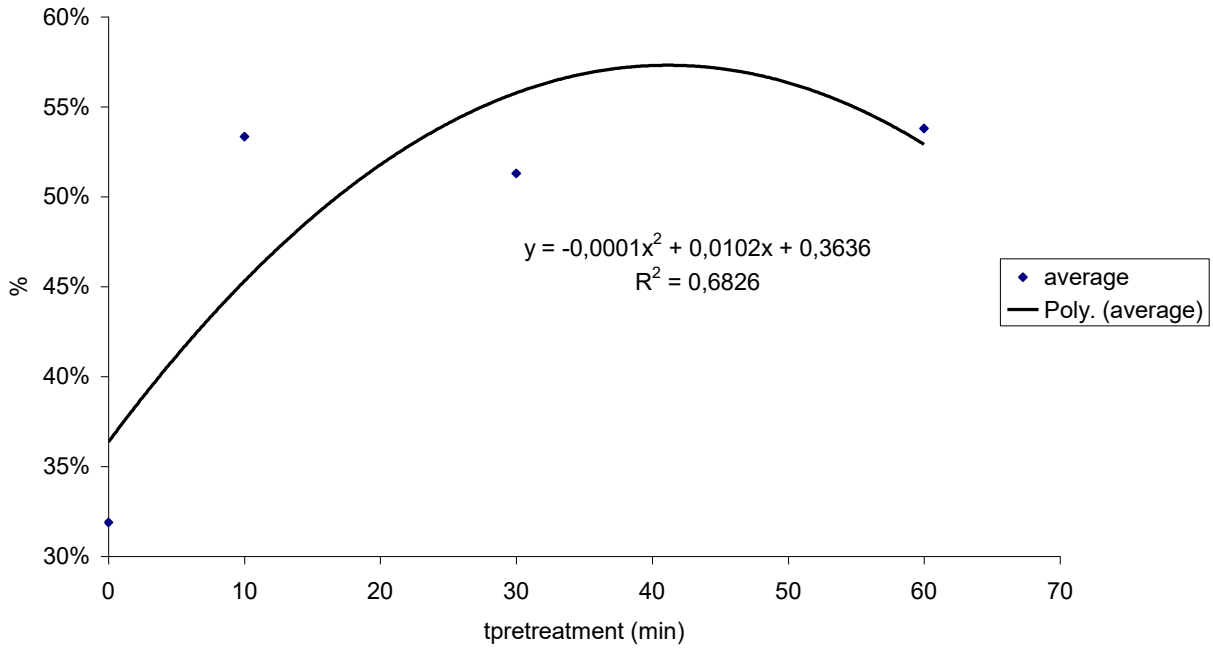


Γράφημα 25 : Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

Πίνακας 25 : Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

	%						
t pretreatment	**145,0**	**78,5**	**35,1**	**10,9**	**7,0**	**3,3**	average
0	15%	20%	22%	32%	46%	57%	32%
10	27%	35%	56%	62%	61%	79%	53%
20							
30	20%	33%	57%	54%	68%	75%	51%
40							

50							
60	16%	34%	73%	56%	68%	77%	54%

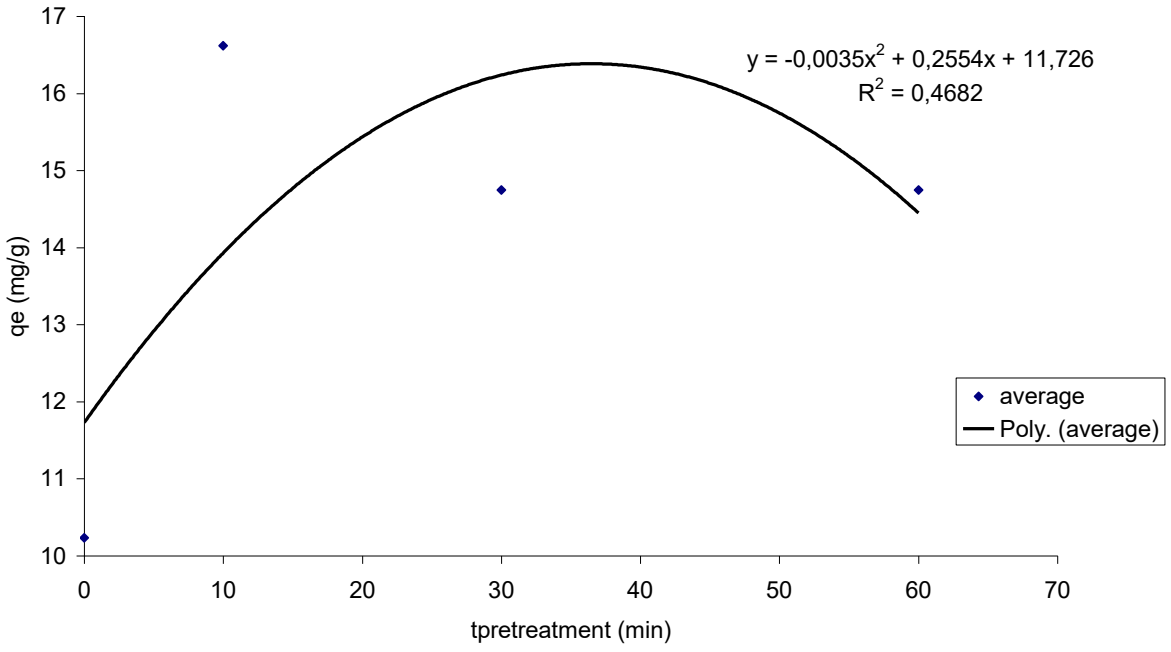


Γράφημα 26 : Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

Πίνακας 26 : Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160ºC.

qe (mg/g)							
t pretreatment	**145,0**	**78,5**	**35,1**	**10,9**	**7,0**	**3,3**	average
0	24,2	17,1	10,6	4,2	3,7	1,6	10,2
10	38,7	28,6	19,2	6,6	4,2	2,3	16,6
20							
30	28,9	27,1	19,3	6,2	4,7	2,4	14,7

40							
50							
60	23,1	24,3	27,3	6,0	4,9	2,9	14,7



Γράφημα 27: Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C.

7. Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται από τον συγκεντρωτικό πίνακα για την ίδια αρχική συγκέντρωση διαλύματος, οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k, μεταξύ μικρότερου και μεγαλύτερου χρόνου προκατεργασίας σε πριονίδι οξειάς αυτουδρόλυση στους 160°C για 0-20-50 min (μη συνυπολογιζομένου του χρόνου προθέρμανσης), δεν εμφανίζουν σαφή ανοδική ή καθοδική τάση, αλλά σε σχέση με το απροκατέργαστο πριονίδι οξειάς είναι σίγουρα μεγαλύτερες (Γράφημα 19).

Η γραφική απεικόνιση του (μέσου ανά αραίωση όρου του) $k_{average}$ συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος, δείχνει ότι σε πυκνότερα διαλύματα αντιστοιχεί μικρότερο k. Στο Γράφημα 20 παρατηρούμε ότι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης της βέλτιστης καμπύλης είναι 0,9595 υποδεικνύοντας πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών (R^2 >0,25).

Η βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά σημεία δείχνει αύξηση του ρυθμού προσρόφησης καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας. Επιπλέον, η τιμή του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης, R^2 = 0,7813 της καμπύλης δείχνει πως υπάρχει σημαντική συσχέτιση του χρόνου προκατεργασίας με το $k_{AVERAGE}$ (Γράφημα 21).

Στα γραφήματα 22 και 23 είναι σαφής η σχέση του C_e και q_e , αντίστοιχα, με το C_0.

Στο Γράφημα 24 απεικονίζεται μείωση της % προσρόφησης (χρόνος προσρόφησης 2h) στα πυκνότερα διαλύματα σε σχέση με τα αραιότερα. Ως προς την συμπεριφορά, του πριονιδιού οξειάς αυτουδρόλυσης στους 160ºC μπορούμε να πούμε ότι τα ποσοστά προσρόφησης αυτών είναι λίγο υψηλότερα από ότι για το απροκατέργαστο υλικό.

Στο τελευταίο Γράφημα 26 παρουσιάζεται η συσχέτιση του μέσου όρου της % προσρόφησης για όλες τις συγκεντρώσεις C_0 συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται αρχικά μία αύξηση και στη συνέχεια μια μείωση της % προσρόφησης. Από την άλλη πλευράς το γράφημα 27 όταν αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται αρχικά μία αύξηση και στη συνέχεια μια μικρή μείωση του qe (mg/g).

8. Βιβλιογραφία (References)

Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. Sci.Tot.Envir. 1987; 66: 269.

Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Biores.Techn. 2003; 88: 143.

Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 2002; B92: 263.

Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J Hazard. Mater. 114(1-3) (2004) 167.

Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. Water Pollution IV: Modelling, Measuring and Prediction, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. J.Chem.Soc. 1920; 42.

Carrillo F, Lis MJ, Valldeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. Dyes & Pigments. 2002; 53: 129.

Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004; 238: 51.

Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Proc.Biochem. 2003, in press.

Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. J. Am.Wat.Works Assoc. 1987; 79 (1): 33.

Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. Surface Techn. 1978; 7(3): 209.

Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. Biores.Techn. 2003; 89: 121.

Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. Chem. Eng. 1973; 80 (19): 133.

Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. Polym.-Plast.Techol.&Eng. 1997; 36(6): 963.

Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. Carbon. 1979; 17(2): 97.

Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Dyes & Pigments. 2001; 51: 25.

Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hall. Biores.Techn. 1999; 68: 205.

McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. Chem. Eng. &Proc. 1987; 22(3): 145.

Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res. 2001; 35 (14): 3357.

Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. 2002; B90: 189.

Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. 'Waste' coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. Biom.Bioenerg. 2001; 21: 477.

Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management. 2001; 21: 381.

Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 1997; 66: 223.

Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. Wat.Sci. & Techn. 1999; 40(7): 133.

Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Biores.Techn. 2000; 72: 219.

Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. J.Am.Wat. Works Assoc. 1980; 72(1): 50.

Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 1978; 50 (5): 926.

Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Biores.Techn. 2001; 80: 233.

Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Biores.Techn. 2002; 85: 43.

Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Res. 2002; 36: 2824.

Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. Biores.Techn., 2002; 85: 119.

Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945; 17: 35.

Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Textile Res. J. 1959 ; 29: 786.

Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 2002; B95: 137.

Somogyi M. Notes on Sugar Determination. J. Biol. Chem. 1952; 195: 19.

Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. Eur. Polym. J. 1973 ; 9 : 525.

Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation. Chemosphere. 2001; 45: 51.

Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. J. Water Poll. Contr. Fed. 1981; 53 (11): 1585.

Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J. 2001; 83: 201.

Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. Chem.Eng.J. 2001; 84: 125.

Εξοπλισμός – Υλικά

Προσροφητικά υλικά

Χρησιμοποιήθηκαν φύκια απροκατέργαστα, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+0min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+10min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+20min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+30min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+40min

Εξοπλισμός

I. 1000 ml διαλύματος 14,6 mg/ml methylene blue
II. ποτήρι ζέσεως 1000 ml
III. 1g φύκια απροκατέργαστα, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+0min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+10min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+20min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+30min, πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^{o}C+40min
IV. αναδευτήρας
V. στατό με δοκιμαστικούς σωλήνες
VI. ογκομετρική φιάλη
VII. σιφώνιο 10 ml
VIII. φασματοφωτόμετρο UV/VIS
IX. «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)
X. φίλτρα nylon 0,64 μm

Πειραματική διαδικασία

Τοποθετούμε 1000 ml δλμ methylene blue στο ποτήρι ζέσεως .

Ρίχνουμε 1 g άχυρο, και ανακατεύουμε με τον αναδευτήρα.

Κάθε 5 min (και για t=0) παίρνουμε δείγμα 10 ml από το δλμ με σιφώνι

Φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε το στερεό και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα

Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η $1^{η}$ από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)

Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664\ nm$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.

Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα

Αποθηκεύουμε και εκτυπώνουμε τις μετρήσεις

Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Για την κινητική της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας methylene blue χρησιμοποιούμε την εξίσωση Lagegren (1898):

(1.1)

Όπου, q και q_t είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg/g) για χρόνο ισορροπίας ($t\rightarrow\infty$) και χρόνο t, αντίστοιχα. Το k είναι μια σταθερά πρώτης τάξης (σε min^{-1}). Η εξίσωση Lagegren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

(1.2)

Όπου, τα C, Co και Ce είναι οι συγκεντρώσεις του methylene blue στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t, μηδέν και $t\rightarrow\infty$, αντίστοιχα. Το m είναι η μάζα του χρησιμοποιούμενου μετάλλου σε (g). Με επιπλέον τροποποιήσεις η εξίσωση (3.1.2) γίνεται:

(1.3)

Λογαριθμίζοντας την (1.3), παίρνουμε:

(1.4)

Για τη συγκέντρωση Ce υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C. Έτσι, για κάθε τιμή του C_∞ υπολογίζεται το
y=ln(C-Ce) και σχεδιάζεται το διάγραμμά του συναρτήσει του χρόνου t (min).

Στην συνέχεια μετά την προσθήκη της γραμμής τάσης λαμβάνεται η εξίσωσή της, που είναι της μορφής $y = a + b \cdot x$ όπου y=ln(C-Ce) και x ο χρόνος t.
Σε αντιστοιχία με την (1.4) έχουμε ότι k=-b και

Στην συνέχεια για τις τιμές του C_0, k και Ce που βρέθηκαν, γίνεται υπολογισμός της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης:

(1.5)

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma\left(C - C_{\theta\alpha\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}\right)^2}{n - p}} \qquad (1.6)$$

Όπου, n οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (n=20) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, Ce). Για τις διάφορες τιμές Ce υπολογίζονται οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του Ce, C_0 και k. Για αυτές τις τιμές γίνεται υπολογισμός του $C_{\theta\alpha\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}$ και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση αυτού συναρτήσει του χρόνου.

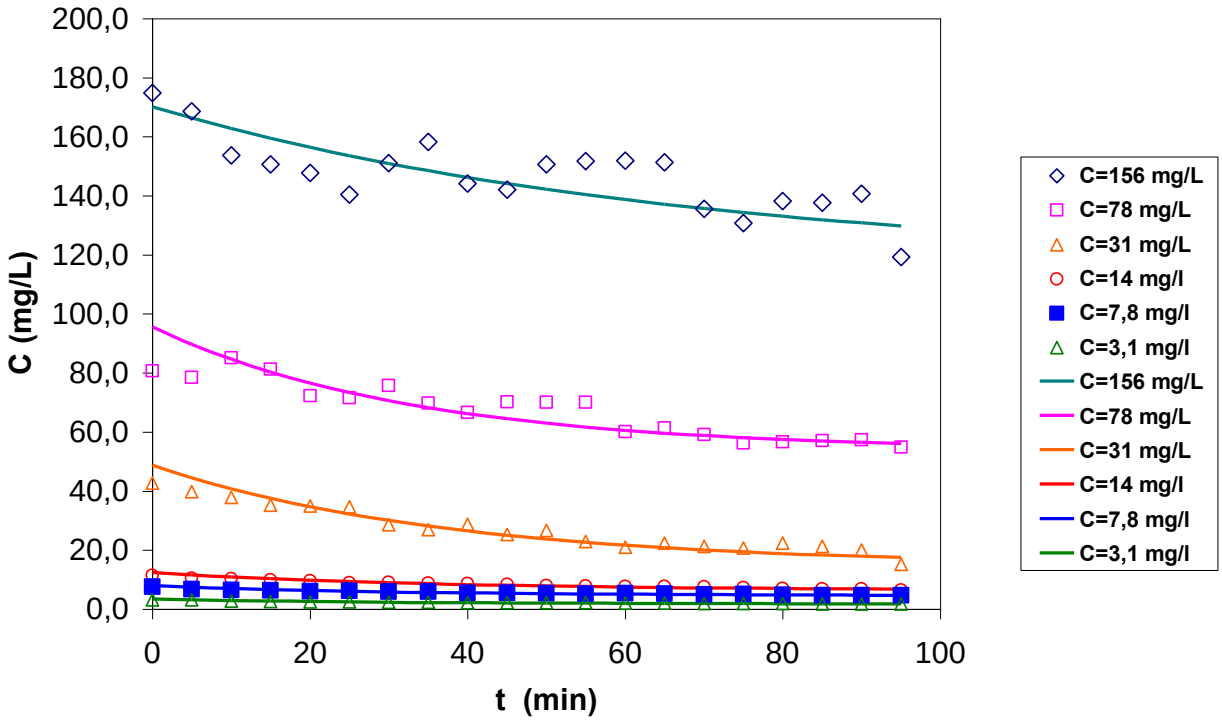
Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Methylene Blue, 1g φύκι

Πινάκας 1: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε 1g φύκι.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	174,9	80,7	42,7	11,5	7,6	3,2	170,2	95,6	48,8	12,5	8,0	3,4
5	168,7	78,5	39,8	10,6	6,8	3,2	166,4	89,7	44,5	11,7	7,5	3,2
10	153,7	85,2	37,8	10,4	6,5	2,7	162,8	84,7	40,8	11,0	7,1	3,0
15	150,7	81,3	35,2	9,9	6,3	2,6	159,5	80,3	37,6	10,4	6,7	2,8
20	147,8	72,3	35,0	9,7	6,1	2,5	156,5	76,6	34,7	9,8	6,4	2,6
25	140,4	71,6	34,6	9,1	6,2	2,4	153,6	73,4	32,3	9,4	6,1	2,5
30	151,1	75,7	28,6	9,1	5,9	2,3	151,0	70,6	30,1	9,0	5,9	2,4
35	158,2	69,8	27,0	8,9	5,9	2,3	148,5	68,3	28,2	8,6	5,7	2,3
40	144,2	66,6	28,7	8,7	5,5	2,2	146,3	66,2	26,5	8,4	5,5	2,2
45	142,1	70,2	25,3	8,4	5,5	2,2	144,2	64,5	25,1	8,1	5,4	2,1
50	150,6	70,0	26,7	8,1	5,4	2,2	142,2	63,0	23,8	7,9	5,2	2,1
55	151,8	70,1	22,9	7,9	5,3	2,2	140,4	61,7	22,7	7,7	5,1	2,0
60	152,0	60,2	21,0	7,7	5,4	2,1	138,7	60,6	21,7	7,5	5,1	2,0
65	151,4	61,4	22,4	7,7	5,2	2,0	137,1	59,6	20,8	7,4	5,0	1,9
70	135,6	59,1	21,3	7,6	5,0	1,9	135,7	58,8	20,1	7,2	4,9	1,9
75	130,7	56,3	20,7	7,3	5,1	2,0	134,3	58,1	19,4	7,1	4,9	1,9
80	138,3	56,7	22,4	7,1	4,8	1,9	133,1	57,5	18,9	7,0	4,8	1,9
85	137,6	57,0	21,2	6,9	4,7	1,8	131,9	57,0	18,4	7,0	4,8	1,8
90	140,8	57,4	20,1	6,9	4,7	1,8	130,8	56,5	17,9	6,9	4,8	1,8
95	119,3	54,9	15,1	6,5	4,7	1,8	129,8	56,2	17,5	6,8	4,7	1,8

Ce	116,9	53,8	14,8	6,4	4,6	1,7
Co	170,2	95,6	48,8	12,5	8,0	3,4
k	0,0149	0,0303	0,0267	0,0285	0,0332	0,0324
sum	1403,15	562,404	134,127	3,6864	1,63474	0,26156
n-p	18	18	18	18	18	18
s	8,82908	5,58969	2,72974	0,45255	0,30136	0,12055

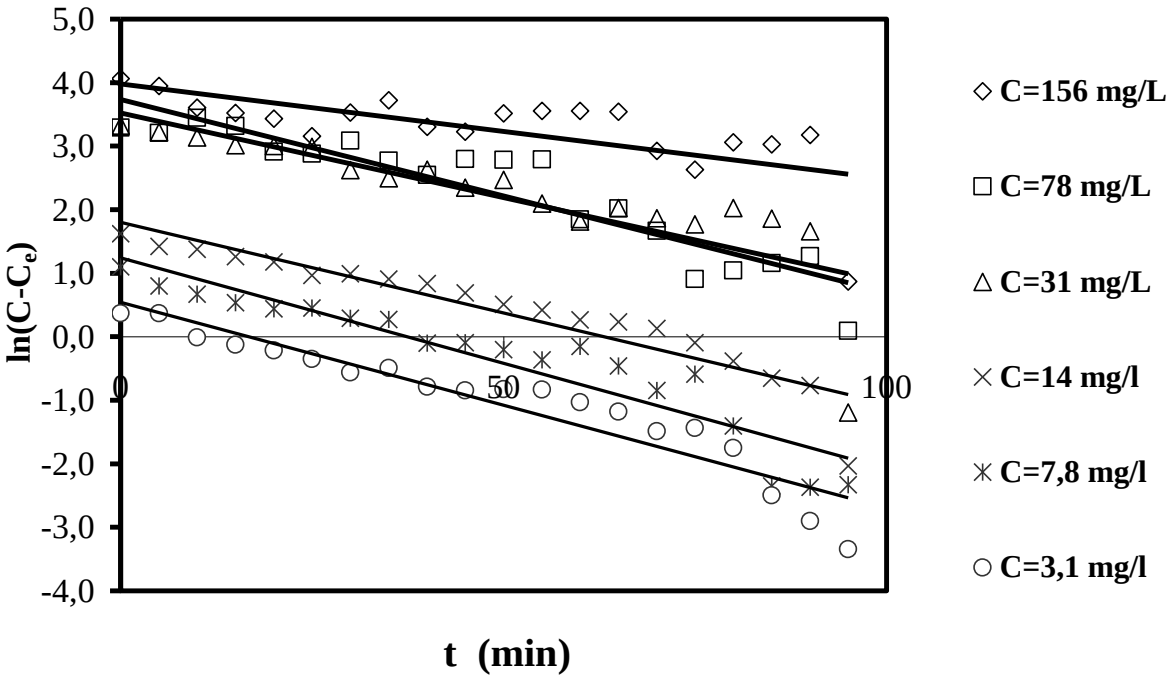


Γραφική 1 : Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από 1g φύκι όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 2: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε 1g φύκι.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	4,06072	3,29228	3,32579	1,61906	1,10125	0,36667
5	3,94689	3,20532	3,21763	1,42099	0,79864	0,36667
10	3,60615	3,44455	3,13573	1,37517	0,66875	-0,01383
15	3,52093	3,31411	3,01512	1,25979	0,5379	-0,12908
20	3,42945	2,91493	3,00475	1,1789	0,44011	-0,21559
25	3,15859	2,87759	2,98634	0,96772	0,45096	-0,35237
30	3,53131	3,08685	2,62263	0,98987	0,293	-0,5657
35	3,72227	2,76831	2,49758	0,91094	0,27412	-0,49058
40	3,30582	2,54456	2,63009	0,83867	-0,10147	-0,79096
45	3,22852	2,79677	2,34594	0,69042	-0,09242	-0,84551
50	3,51808	2,78515	2,47198	0,50874	-0,20166	-0,827
55	3,55275	2,79015	2,09392	0,41732	-0,36136	-0,8316
60	3,55737	1,84806	1,81492	0,26324	-0,15273	-1,02937
65	3,54161	2,02006	2,02344	0,23649	-0,46297	-1,18005
70	2,92765	1,66614	1,8663	0,12932	-0,84864	-1,4894
75	2,62804	0,90726	1,76937	-0,09208	-0,59051	-1,43777
80	3,06181	1,03998	2,02344	-0,3822	-1,40478	-1,74984
85	3,03049	1,16139	1,85856	-0,65212	-2,34808	-2,49366
90	3,17266	1,26966	1,6577	-0,76635	-2,36949	-2,90169
95	0,86942	0,09389	-1,19502	-2,03257	-2,32712	-3,34715

Ce	116,89	53,8237	14,8322	6,41892	4,58288	1,72403
Co	170,1823	95,6241	48,7585	12,4675	8,04781	3,43836
ln(Co-Ce)	3,9758	3,7329	3,5242	1,7998	1,2427	0,5390
k	0,0149	0,0303	0,0267	0,0285	0,0332	0,0324
R	-0,6675	-0,9246	-0,8089	-0,9389	-0,9363	-0,9458
R^2	0,4455	0,8549	0,6544	0,8815	0,8767	0,8945

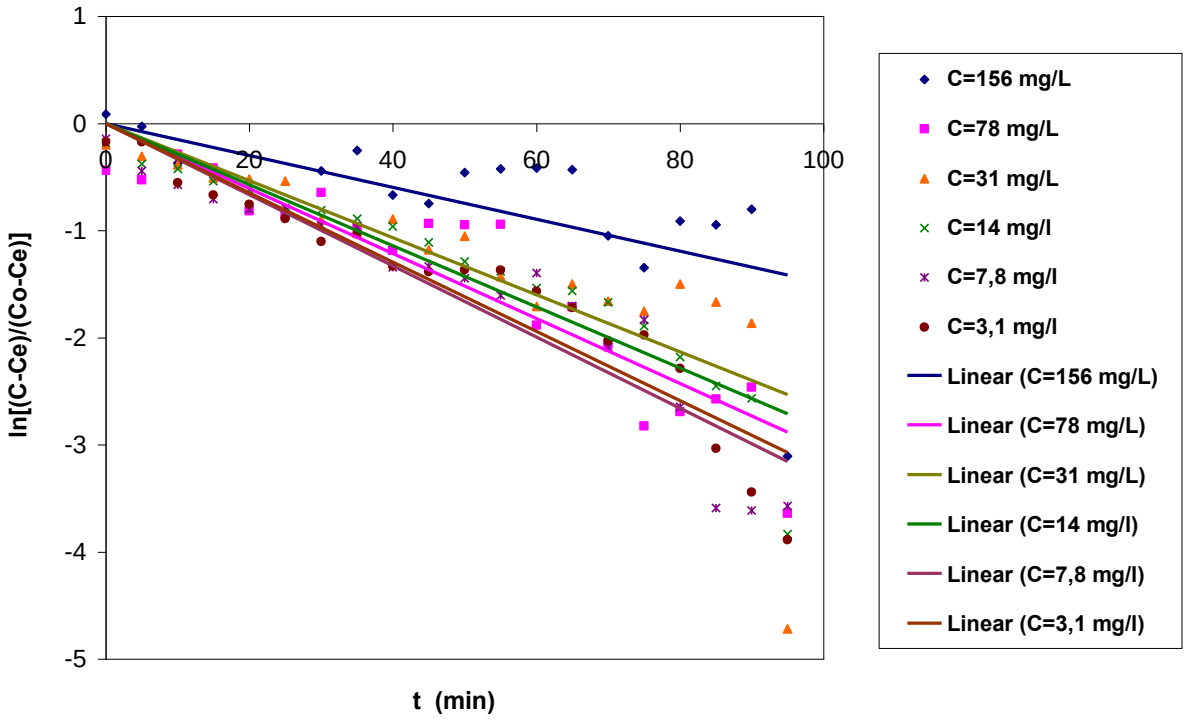


Γραφική 2: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, ln(C- C_e), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g φύκι.

Πίνακας 3: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος 1g φύκι.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,08493	-0,44062	-0,1984	-0,18075	-0,14145	-0,17235
5	-0,02889	-0,52759	-0,30656	-0,37883	-0,44405	-0,17235
10	-0,36963	-0,28836	-0,38846	-0,42465	-0,57394	-0,55285
15	-0,45486	-0,41879	-0,50907	-0,54003	-0,7048	-0,6681
20	-0,54633	-0,81797	-0,51944	-0,62091	-0,80258	-0,75461
25	-0,8172	-0,85532	-0,53785	-0,83209	-0,79173	-0,89139
30	-0,44447	-0,64606	-0,90156	-0,80994	-0,94969	-1,10472
35	-0,25351	-0,9646	-1,02661	-0,88888	-0,96858	-1,0296
40	-0,66996	-1,18834	-0,8941	-0,96115	-1,34417	-1,32998
45	-0,74727	-0,93613	-1,17825	-1,10939	-1,33511	-1,38453
50	-0,4577	-0,94776	-1,05221	-1,29108	-1,44435	-1,36602
55	-0,42303	-0,94276	-1,43027	-1,3825	-1,60405	-1,37062
60	-0,41842	-1,88485	-1,70927	-1,53658	-1,39542	-1,56839
65	-0,43417	-1,71284	-1,50075	-1,56333	-1,70566	-1,71907
70	-1,04813	-2,06676	-1,65789	-1,6705	-2,09134	-2,02842
75	-1,34774	-2,82564	-1,75482	-1,8919	-1,8332	-1,97679
80	-0,91397	-2,69292	-1,50075	-2,18202	-2,64747	-2,28886
85	-0,94529	-2,57151	-1,66563	-2,45193	-3,59077	-3,03268
90	-0,80312	-2,46325	-1,86649	-2,56616	-3,61219	-3,44071
95	-3,10637	-3,63901	-4,71921	-3,83239	-3,56981	-3,88617

Ce	116,89	53,8237	14,8322	6,41892	4,58288	1,72403
Co	170,182	95,6241	48,7585	12,4675	8,04781	3,43836
k	0,0149	0,0303	0,0267	0,0285	0,0332	0,0324



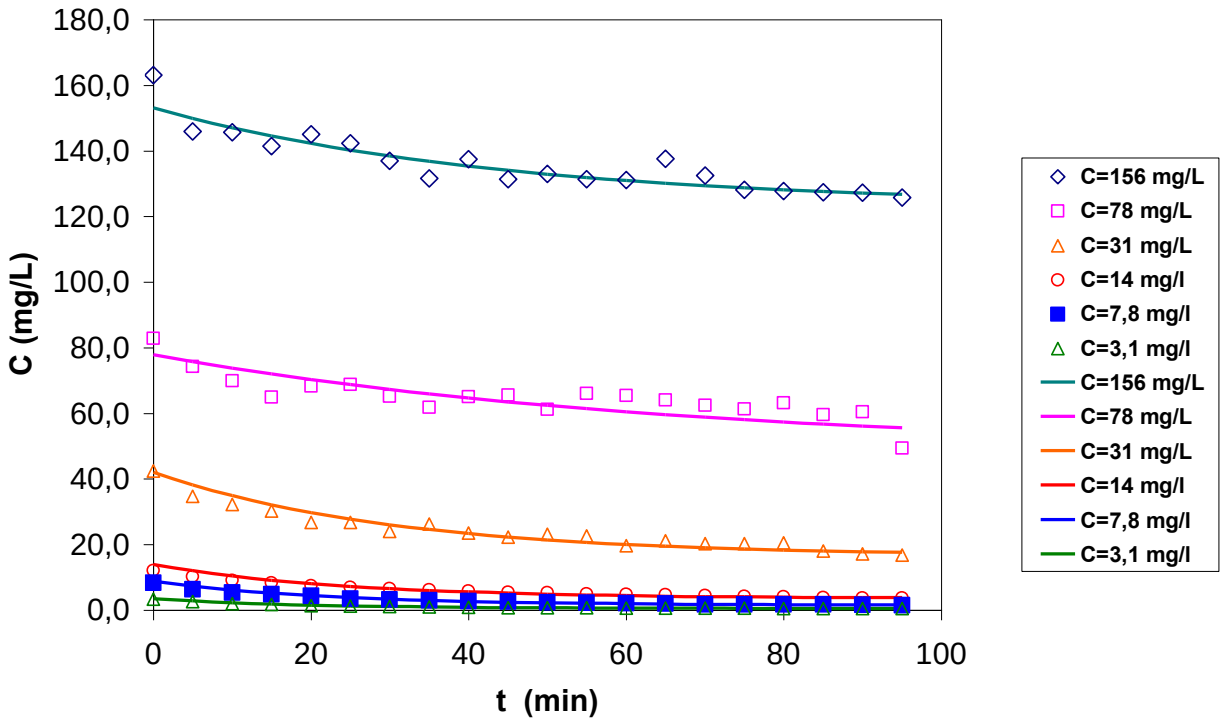
Γραφική 3: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+0min

Πινάκας 4: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	163,1	82,8	42,5	12,0	8,3	3,4	153,1	77,9	42,1	14,0	8,9	3,5
5	145,9	74,2	34,6	10,2	6,4	2,6	149,9	75,8	38,2	12,0	7,4	2,8
10	145,7	69,9	32,3	9,1	5,3	2,0	147,1	73,8	34,9	10,4	6,1	2,3
15	141,5	64,9	30,2	8,3	4,9	1,7	144,5	72,0	32,1	9,1	5,2	1,9
20	145,1	68,3	26,7	7,5	4,3	1,4	142,2	70,3	29,7	8,1	4,4	1,5
25	142,3	68,8	26,8	7,0	3,5	1,2	140,2	68,7	27,7	7,2	3,8	1,3
30	137,0	65,2	24,0	6,6	3,3	1,1	138,4	67,3	26,0	6,6	3,3	1,1
35	131,6	61,8	26,2	6,2	3,0	1,0	136,8	65,9	24,6	6,0	3,0	1,0
40	137,4	65,1	23,5	5,9	2,7	0,9	135,3	64,7	23,3	5,5	2,7	0,9
45	131,4	65,6	22,3	5,5	2,6	0,8	134,0	63,5	22,3	5,2	2,4	0,8
50	133,0	61,2	23,1	5,4	2,3	0,8	132,9	62,4	21,4	4,9	2,2	0,7
55	131,4	66,1	22,7	4,9	2,2	0,7	131,9	61,4	20,7	4,6	2,1	0,7
60	131,1	65,4	19,6	4,8	2,2	0,7	130,9	60,5	20,0	4,4	1,9	0,6
65	137,6	64,1	21,1	4,7	2,0	0,6	130,1	59,6	19,5	4,3	1,9	0,6
70	132,5	62,4	20,2	4,4	1,8	0,6	129,4	58,8	19,0	4,2	1,8	0,6
75	128,1	61,4	20,3	4,2	1,8	0,6	128,7	58,1	18,7	4,1	1,7	0,6
80	127,7	63,2	20,5	4,1	1,7	0,5	128,2	57,4	18,3	4,0	1,7	0,5
85	127,4	59,6	18,1	3,8	1,7	0,5	127,6	56,7	18,0	3,9	1,6	0,5
90	127,2	60,5	17,1	3,8	1,6	0,5	127,2	56,1	17,8	3,9	1,6	0,5
95	125,8	49,4	16,8	3,7	1,5	0,5	126,7	55,6	17,6	3,8	1,6	0,5

Ce	123,3	48,4	16,5	3,6	1,5	0,5
Co	153,1	77,9	42,1	14,0	8,9	3,5
k	0,0227	0,0149	0,0329	0,0420	0,0462	0,0533
sum	247,158	312,517	59,6646	10,8118	2,4093	0,18491
n-p	18	18	18	18	18	18
s	3,70554	4,16678	1,82063	0,77502	0,36586	0,10135

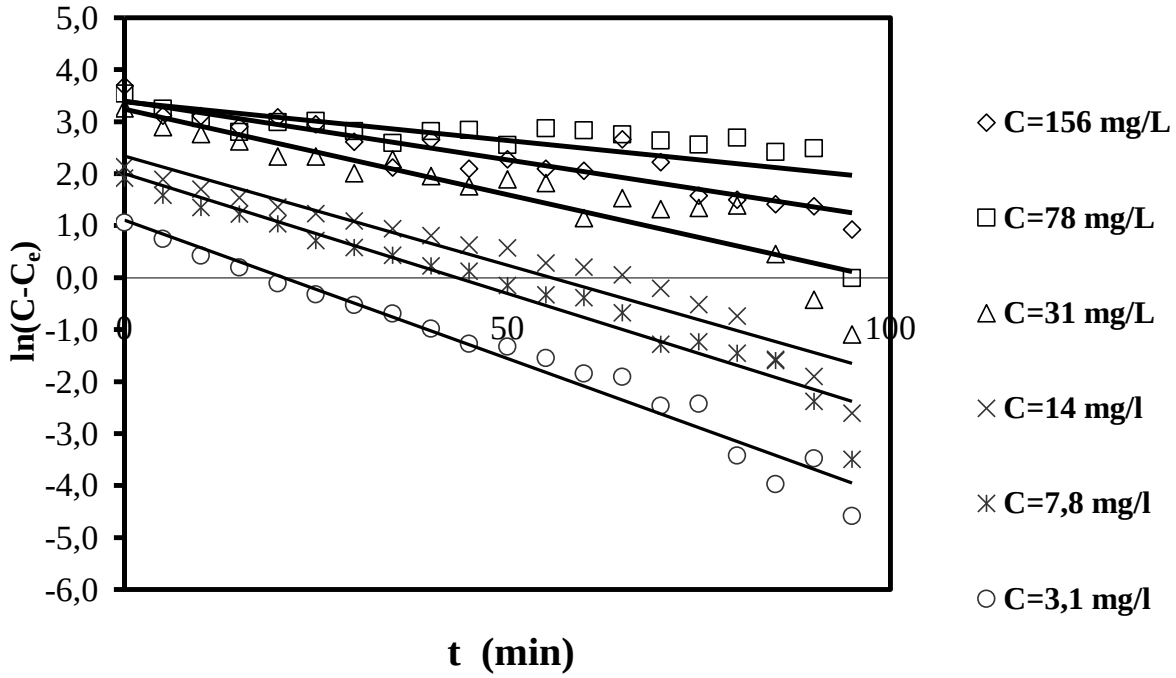


Γραφική 4: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+0min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 5: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,6851	3,5382	3,25738	2,13155	1,91743	1,06152
5	3,11765	3,24999	2,89926	1,8917	1,58464	0,74258
10	3,10794	3,06758	2,75857	1,69899	1,34772	0,42118
15	2,90229	2,8039	2,6209	1,53904	1,22407	0,19746
20	3,0826	2,98901	2,32674	1,35884	1,0339	-0,11344
25	2,94817	3,01589	2,33173	1,2277	0,71107	-0,31987
30	2,61703	2,81694	2,01123	1,08635	0,58024	-0,5302
35	2,12028	2,59285	2,27818	0,94047	0,43094	-0,69143
40	2,6492	2,8137	1,95208	0,8063	0,22682	-0,98386
45	2,09552	2,84267	1,75553	0,62347	0,12133	-1,27448
50	2,27879	2,54727	1,88936	0,57275	-0,14813	-1,32733
55	2,09194	2,87052	1,82258	0,27988	-0,32922	-1,54514
60	2,05538	2,82981	1,14736	0,20097	-0,38958	-1,84341
65	2,65971	2,75345	1,52879	0,05402	-0,67464	-1,91264
70	2,21698	2,63839	1,31998	-0,2024	-1,28311	-2,47008
75	1,57559	2,55991	1,33965	-0,51705	-1,23445	-2,42968
80	1,49521	2,693	1,3903	-0,73623	-1,45326	-3,42526
85	1,40794	2,41608	0,45599	-1,57235	-1,59787	-3,97643
90	1,37227	2,48833	-0,42796	-1,90527	-2,3794	-3,47974
95	0,9226	-0,01174	-1,08939	-2,60678	-3,4984	-4,58988

Ce	123,276	48,4279	16,4847	3,61483	1,48204	0,49755
Co	153,1199	77,9088	42,076	13,9804	8,88869	3,51869
ln(Co-Ce)	3,3960	3,3837	3,2423	2,3385	2,0024	1,1056
k	0,0227	0,0149	0,0329	0,0420	0,0462	0,0533
R	-0,9287	-0,6422	-0,9108	-0,9622	-0,9732	-0,9841
R^2	0,8624	0,4124	0,8295	0,9259	0,9471	0,9684

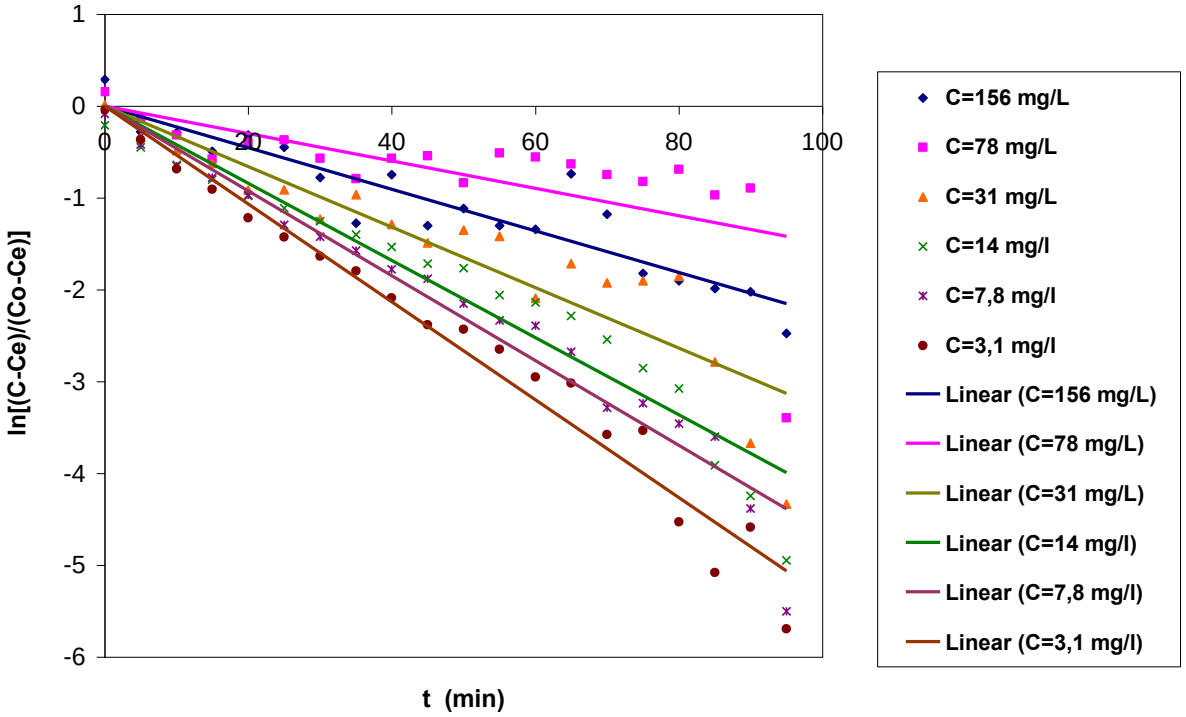


Γραφική 5: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, ln(C- C_e), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+0min.

Πίνακας 6: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+0min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,28911	0,15446	0,01513	-0,20694	-0,08494	-0,04412
5	-0,27834	-0,13375	-0,343	-0,44679	-0,41774	-0,36306
10	-0,28805	-0,31616	-0,48368	-0,6395	-0,65466	-0,68445
15	-0,4937	-0,57984	-0,62135	-0,79945	-0,77831	-0,90818
20	-0,31339	-0,39473	-0,91551	-0,97965	-0,96848	-1,21907
25	-0,44782	-0,36785	-0,91053	-1,11079	-1,29131	-1,4255
30	-0,77895	-0,5668	-1,23102	-1,25213	-1,42214	-1,63583
35	-1,2757	-0,79089	-0,96408	-1,39802	-1,57144	-1,79707
40	-0,74679	-0,57005	-1,29017	-1,53219	-1,77556	-2,08949
45	-1,30046	-0,54107	-1,48673	-1,71501	-1,88105	-2,38012
50	-1,1172	-0,83647	-1,3529	-1,76574	-2,15051	-2,43297
55	-1,30405	-0,51322	-1,41967	-2,05861	-2,3316	-2,65077
60	-1,34061	-0,55394	-2,0949	-2,13751	-2,39195	-2,94904
65	-0,73628	-0,6303	-1,71347	-2,28447	-2,67702	-3,01827
70	-1,17901	-0,74535	-1,92227	-2,54089	-3,28548	-3,57572
75	-1,8204	-0,82383	-1,90261	-2,85553	-3,23683	-3,53531
80	-1,90077	-0,69074	-1,85195	-3,07472	-3,45564	-4,53089
85	-1,98805	-0,96766	-2,78627	-3,91084	-3,60024	-5,08206
90	-2,02372	-0,89542	-3,67022	-4,24376	-4,38178	-4,58538
95	-2,47338	-3,39549	-4,33164	-4,94526	-5,50078	-5,69552

Ce	123,276	48,4279	16,4847	3,61483	1,48204	0,49755
Co	153,12	77,9088	42,076	13,9804	8,88869	3,51869
k	0,0227	0,0149	0,0329	0,0420	0,0462	0,0533



Γραφική 6: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

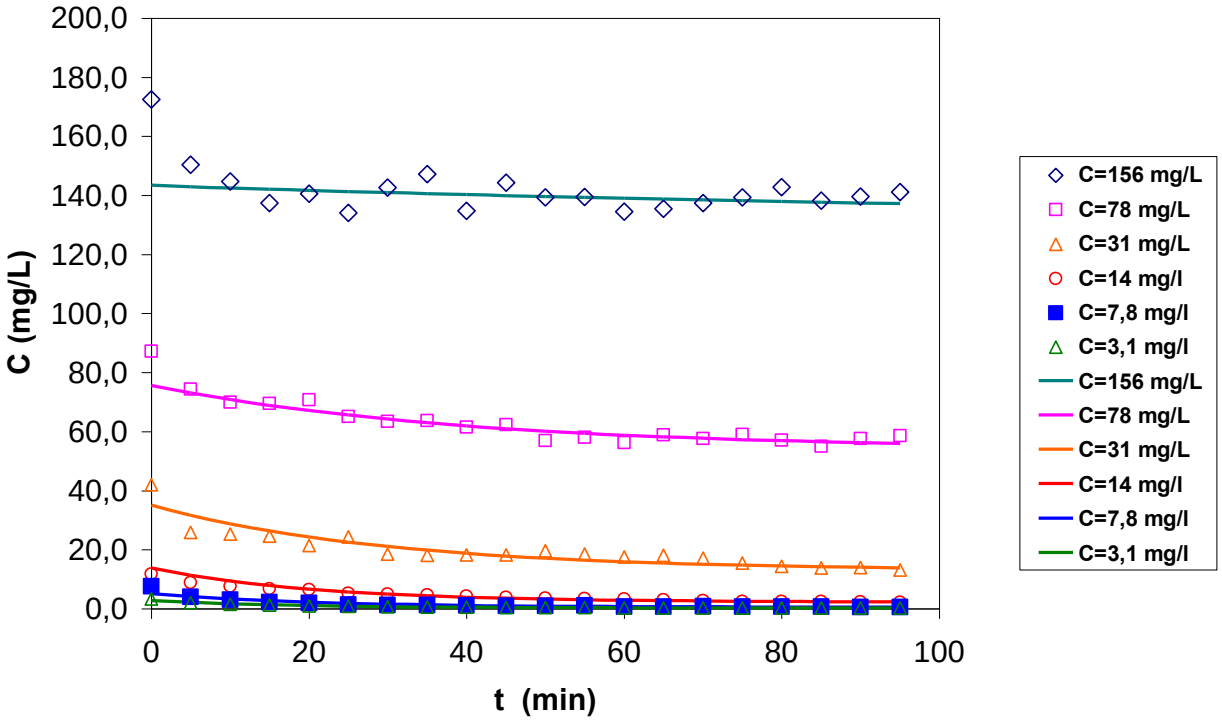
Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+10min

Πινάκας 7: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+10min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	172,5	87,1	42,0	11,8	7,6	3,4	143,4	75,6	35,0	13,8	5,1	2,8
5	150,4	74,4	25,8	8,9	4,0	2,1	143,0	73,1	31,7	11,3	4,1	2,2
10	144,7	69,9	25,3	7,5	3,1	1,6	142,5	70,9	28,8	9,4	3,3	1,7
15	137,4	69,5	24,6	6,8	2,2	1,3	142,1	68,9	26,4	7,9	2,7	1,4
20	140,6	70,7	21,5	6,5	1,9	1,0	141,7	67,1	24,3	6,7	2,2	1,1
25	134,1	65,1	24,4	5,3	1,4	0,8	141,3	65,6	22,6	5,7	1,8	0,9
30	142,7	63,4	18,5	5,0	1,2	0,7	140,9	64,2	21,1	5,0	1,6	0,7
35	147,2	63,7	18,2	4,7	1,2	0,6	140,6	63,0	19,9	4,4	1,3	0,6
40	134,7	61,5	18,2	4,4	1,1	0,5	140,2	62,0	18,8	3,9	1,1	0,5
45	144,3	62,3	18,3	3,9	1,0	0,5	139,9	61,0	17,9	3,6	1,0	0,4
50	139,3	56,9	19,6	3,6	1,0	0,5	139,6	60,2	17,1	3,3	0,9	0,4
55	139,5	58,1	18,5	3,5	1,2	0,4	139,3	59,5	16,5	3,0	0,8	0,4
60	134,5	56,3	17,6	3,3	0,7	0,3	139,0	58,8	15,9	2,9	0,7	0,3
65	135,5	58,8	18,1	3,0	0,7	0,3	138,7	58,2	15,5	2,7	0,7	0,3
70	137,4	57,6	17,2	2,7	0,8	0,2	138,4	57,7	15,1	2,6	0,6	0,3
75	139,3	59,1	15,4	2,5	0,6	0,3	138,2	57,3	14,8	2,5	0,6	0,3
80	142,7	57,0	14,4	2,5	0,7	0,3	137,9	56,9	14,5	2,5	0,6	0,3
85	138,2	55,0	13,8	2,4	0,6	0,3	137,7	56,5	14,2	2,4	0,6	0,3
90	139,7	57,6	14,0	2,3	0,5	0,3	137,4	56,2	14,0	2,4	0,6	0,2

95	141,2	58,7	13,2	2,3	0,5	0,2	137,2	56,0	13,9	2,3	0,5	0,2

Ce	131,4	53,9	12,9	2,2	0,5	0,2
Co	143,4	75,6	35,0	13,8	5,1	2,8
k	0,0077	0,0247	0,0332	0,0479	0,0496	0,0541
sum	1154,4	185,887	145,602	15,9935	7,17942	0,41266
n-p	18	18	18	18	18	18
s	8,00833	3,21357	2,84412	0,94262	0,63155	0,15141

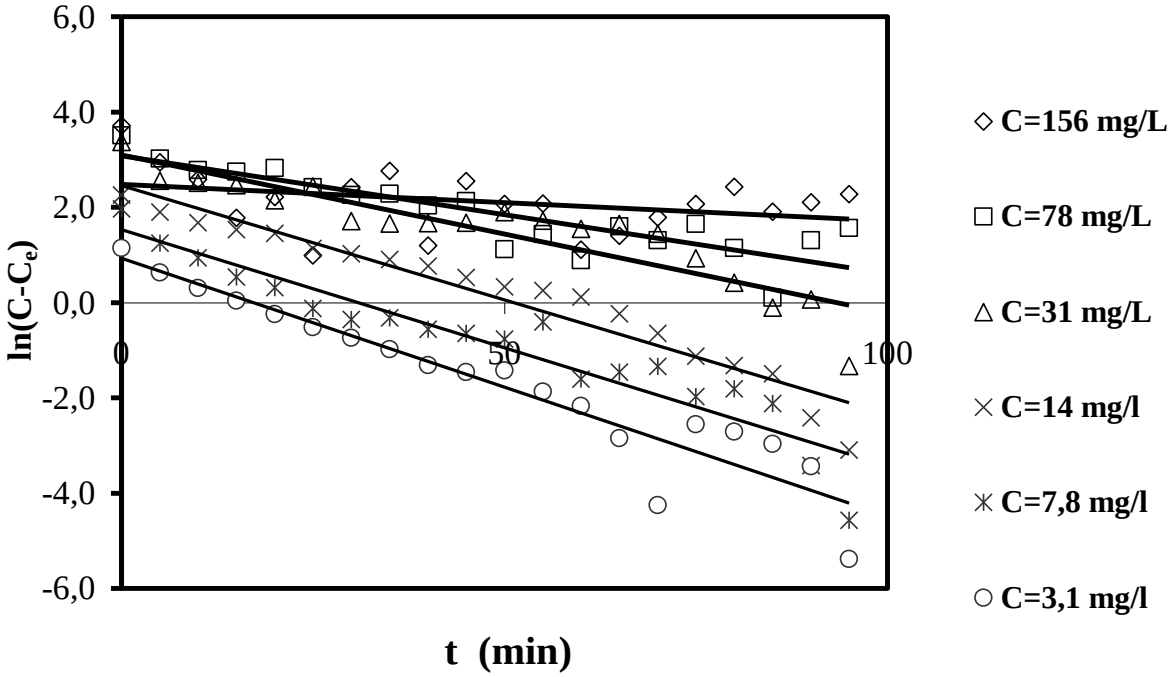


Γραφική 7: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+10min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 8: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+10min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,71463	3,50471	3,37127	2,25989	1,96274	1,14387
5	2,94134	3,02192	2,55618	1,89463	1,24367	0,63033
10	2,58112	2,77683	2,51381	1,67399	0,93979	0,30125
15	1,77734	2,74779	2,45889	1,5306	0,53744	0,04165
20	2,21208	2,82451	2,14566	1,44892	0,30901	-0,24035
25	0,98677	2,41793	2,43919	1,13451	-0,1251	-0,51543
30	2,4194	2,25589	1,71028	1,02383	-0,35563	-0,7405
35	2,75814	2,28387	1,6557	0,90327	-0,31839	-0,98207
40	1,19438	2,03093	1,66962	0,7636	-0,55762	-1,31332
45	2,55019	2,129	1,67879	0,52749	-0,64621	-1,45638
50	2,06619	1,11406	1,90008	0,3312	-0,7625	-1,4276
55	2,08135	1,43751	1,71911	0,25399	-0,4055	-1,87184
60	1,11055	0,88564	1,54229	0,11211	-1,603	-2,17217
65	1,39639	1,59756	1,64632	-0,2336	-1,46253	-2,84638
70	1,78489	1,30727	1,44394	-0,64657	-1,33884	-4,25063
75	2,06619	1,64569	0,92546	-1,12272	-1,97139	-2,5551
80	2,42484	1,14467	0,41814	-1,32135	-1,80791	-2,71475
85	1,9054	0,09488	-0,10352	-1,49448	-2,12107	-2,96553
90	2,10554	1,30727	0,06541	-2,4158	-3,41882	-3,44087
95	2,27335	1,56414	-1,33278	-3,10031	-4,57309	-5,38326

Ce	131,445	53,8767	12,9234	2,20673	0,50597	0,22505
Co	143,4035	75,6183	35,0424	13,8105	5,12944	2,75892
ln(Co-Ce)	2,4815	3,0792	3,0964	2,4513	1,5311	0,9297
k	0,0077	0,0247	0,0332	0,0479	0,0496	0,0541
R	-0,3449	-0,8695	-0,9040	-0,9683	-0,9469	-0,9506
R^2	0,1190	0,7560	0,8173	0,9376	0,8967	0,9036

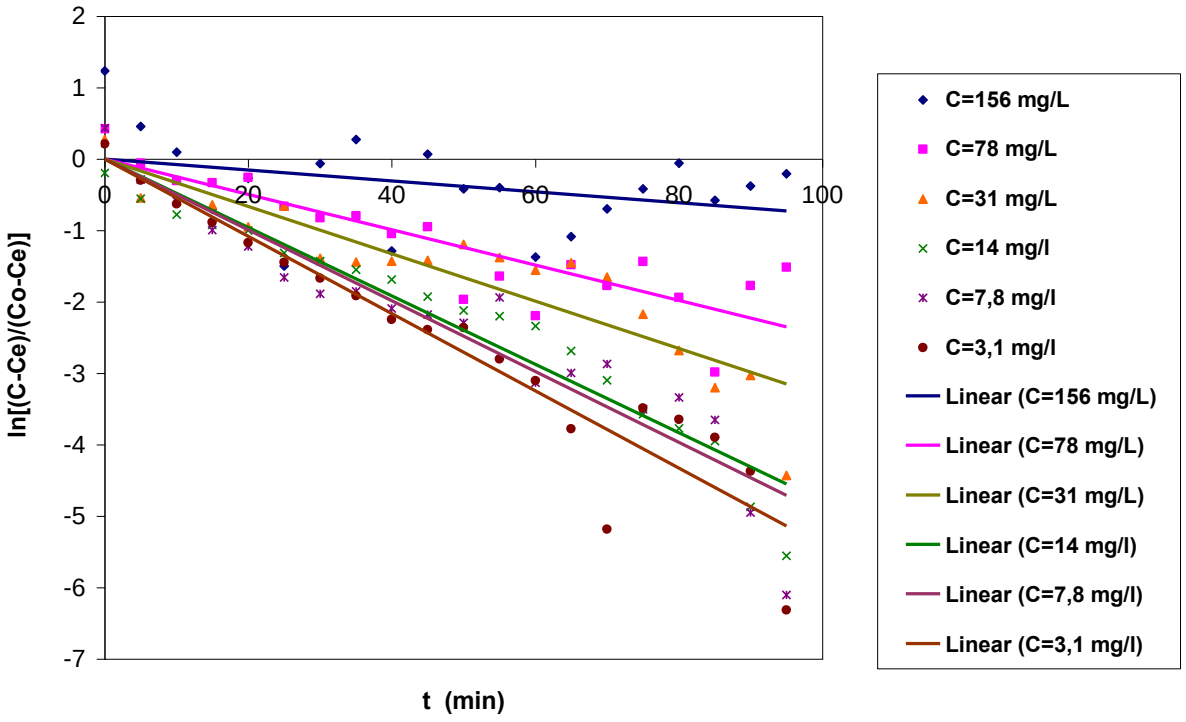


Γραφική 8: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+10min.

Πίνακας 9: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+10min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	1,23316	0,42549	0,27484	-0,19145	0,43159	0,21412
5	0,45987	-0,05731	-0,54026	-0,5567	-0,28747	-0,29942
10	0,09965	-0,30239	-0,58263	-0,77734	-0,59135	-0,62849
15	-0,70412	-0,33144	-0,63755	-0,92073	-0,9937	-0,8881
20	-0,26939	-0,25472	-0,95078	-1,00242	-1,22213	-1,1701
25	-1,4947	-0,6613	-0,65724	-1,31682	-1,65625	-1,44517
30	-0,06207	-0,82334	-1,38615	-1,4275	-1,88677	-1,67025
35	0,27667	-0,79536	-1,44073	-1,54806	-1,84953	-1,91182
40	-1,28709	-1,04829	-1,42681	-1,68773	-2,08876	-2,24307
45	0,06872	-0,95023	-1,41764	-1,92384	-2,17736	-2,38613
50	-0,41528	-1,96517	-1,19636	-2,12013	-2,29364	-2,35734
55	-0,40011	-1,64171	-1,37733	-2,19734	-1,93664	-2,80159
60	-1,37092	-2,19359	-1,55414	-2,33922	-3,13415	-3,10192
65	-1,08508	-1,48167	-1,45011	-2,68493	-2,99368	-3,77613
70	-0,69658	-1,77196	-1,65249	-3,09791	-2,86998	-5,18038
75	-0,41528	-1,43354	-2,17098	-3,57405	-3,50253	-3,48485
80	-0,05662	-1,93456	-2,67829	-3,77268	-3,33905	-3,6445
85	-0,57607	-2,98435	-3,19995	-3,94581	-3,65221	-3,89528
90	-0,37593	-1,77196	-3,03102	-4,86713	-4,94996	-4,37061
95	-0,20811	-1,51509	-4,42921	-5,55164	-6,10423	-6,31301

Ce	131,445	53,8767	12,9234	2,20673	0,50597	0,22505
Co	143,403	75,6183	35,0424	13,8105	5,12944	2,75892
k	0,0077	0,0247	0,0332	0,0479	0,0496	0,0541



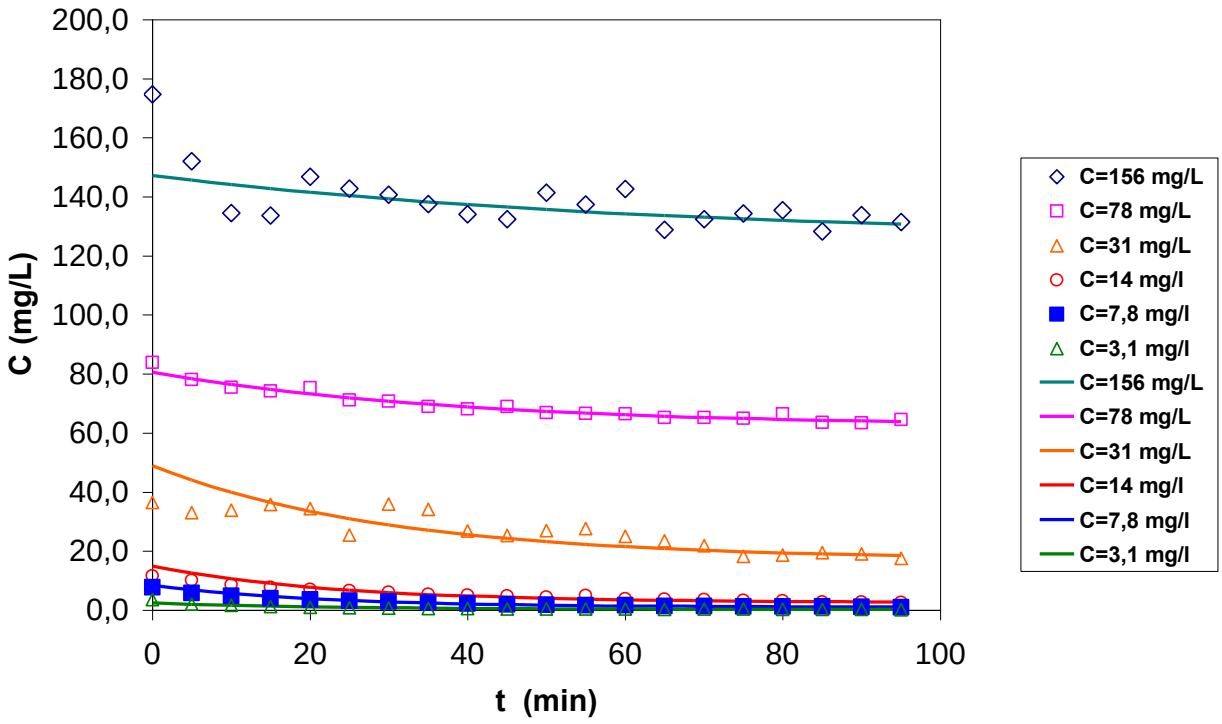
Γραφική 9: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+20min

Πινάκας 10: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	174,7	83,8	36,5	11,7	7,8	3,6	147,2	80,6	48,9	14,9	8,4	2,4
5	152,0	78,0	33,0	10,1	5,9	2,0	145,7	78,4	44,0	12,5	6,8	2,0
10	134,5	75,4	33,9	8,6	4,8	1,6	144,2	76,5	39,9	10,6	5,6	1,6
15	133,7	74,3	35,9	7,7	4,0	1,2	142,8	74,8	36,5	9,1	4,7	1,3
20	146,8	75,3	34,4	7,1	3,6	0,9	141,5	73,3	33,5	7,8	3,9	1,1
25	142,8	71,2	25,5	6,6	3,2	0,8	140,4	71,9	31,0	6,8	3,3	0,9
30	140,7	70,7	36,0	6,1	2,9	0,7	139,3	70,8	28,9	6,0	2,8	0,8
35	137,5	68,9	34,2	5,5	2,5	0,6	138,3	69,8	27,1	5,3	2,4	0,7
40	134,0	68,1	26,8	5,1	2,2	0,5	137,4	68,9	25,6	4,8	2,1	0,6
45	132,4	69,0	25,3	4,8	2,0	0,4	136,5	68,1	24,3	4,4	1,9	0,5
50	141,4	66,9	26,9	4,5	1,8	0,4	135,7	67,4	23,2	4,0	1,7	0,4
55	137,4	66,6	27,7	5,0	1,6	0,4	135,0	66,7	22,3	3,7	1,5	0,4
60	142,6	66,4	25,0	3,9	1,7	0,4	134,3	66,2	21,5	3,5	1,4	0,3
65	128,8	65,3	23,5	3,7	1,4	0,3	133,6	65,7	20,8	3,3	1,3	0,3
70	132,5	65,3	21,9	3,6	1,3	0,3	133,1	65,3	20,3	3,2	1,2	0,3
75	134,4	65,0	18,3	3,4	1,2	0,4	132,5	64,9	19,8	3,1	1,2	0,3
80	135,5	66,5	18,7	3,2	1,2	0,3	132,0	64,6	19,4	3,0	1,1	0,2
85	128,3	63,6	19,5	2,8	1,2	0,3	131,5	64,3	19,1	2,9	1,1	0,2
90	133,8	63,5	19,0	2,7	1,1	0,3	131,1	64,1	18,8	2,8	1,1	0,2
95	131,4	64,6	17,5	2,6	1,0	0,2	130,7	63,8	18,5	2,8	1,0	0,2

Ce	125,7	62,2	17,2	2,6	1,0	0,2
Co	147,2	80,6	48,9	14,9	8,4	2,4
k	0,0154	0,0255	0,0331	0,0429	0,0464	0,0435
sum	1201,77	24,1578	516,059	25,7027	2,72369	1,46741
n-p	18	18	18	18	18	18
s	8,17099	1,15849	5,35443	1,19496	0,38899	0,28552

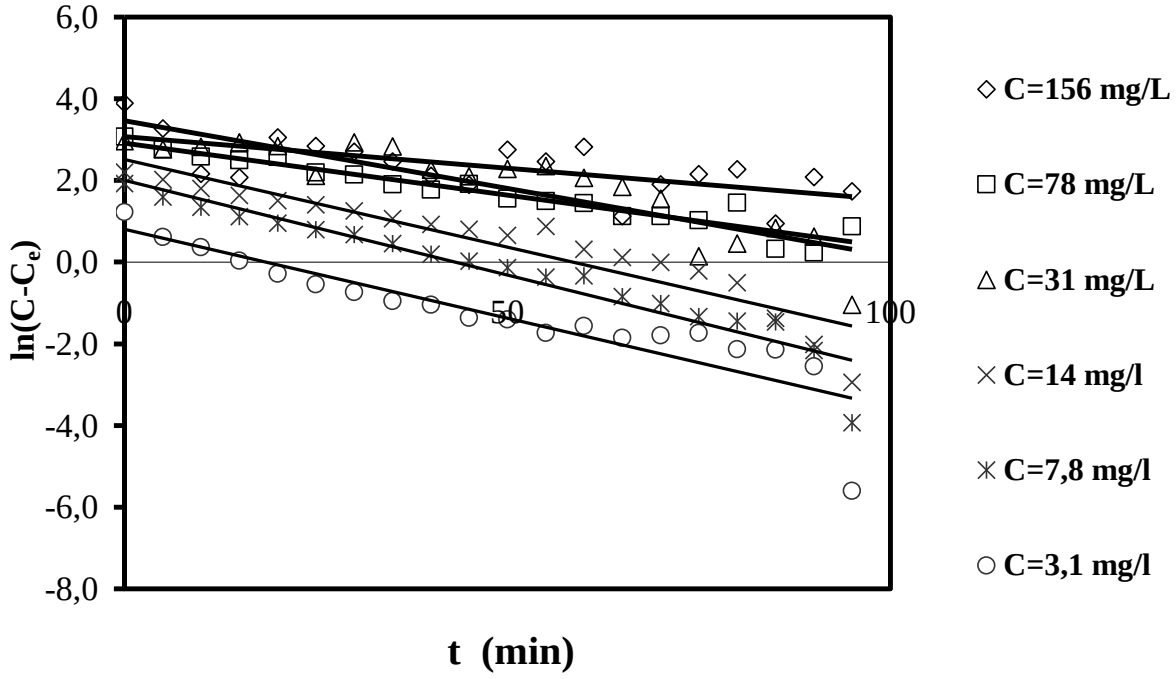


Γραφική 10: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+20min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 11: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,8913	3,07389	2,9607	2,20734	1,92315	1,22196
5	3,26886	2,76145	2,76268	2,01881	1,59006	0,61308
10	2,16749	2,58039	2,81894	1,80267	1,34051	0,35946
15	2,07582	2,49048	2,92877	1,63304	1,11847	0,03806
20	3,0475	2,57216	2,84673	1,50673	0,95399	-0,28921
25	2,83866	2,19547	2,11651	1,40277	0,79497	-0,54209
30	2,70514	2,14292	2,9358	1,24959	0,67633	-0,73412
35	2,46503	1,90781	2,83447	1,05946	0,45456	-0,95836
40	2,11204	1,77023	2,26744	0,91915	0,1929	-1,04315
45	1,895	1,91182	2,09795	0,80435	0,02252	-1,36038
50	2,75278	1,55504	2,27799	0,65101	-0,13724	-1,40074
55	2,45993	1,49009	2,35389	0,87864	-0,36763	-1,73713
60	2,8242	1,44005	2,06627	0,30972	-0,33143	-1,5635
65	1,12632	1,12614	1,84273	0,10958	-0,84892	-1,8571
70	1,90375	1,12614	1,55697	-0,00387	-1,01459	-1,79539
75	2,1539	1,02456	0,14474	-0,21395	-1,3343	-1,73713
80	2,27633	1,45279	0,45264	-0,50702	-1,4406	-2,13491
85	0,94243	0,32049	0,83748	-1,37402	-1,46488	-2,14886
90	2,08682	0,23862	0,62449	-2,01401	-2,16798	-2,55739
95	1,73362	0,87829	-1,04975	-2,94841	-3,93614	-5,59997

Ce	125,744	62,2051	17,1513	2,56874	0,95665	0,1812
Co	147,2473	80,6021	48,8802	14,9283	8,37921	2,42294
ln(Co-Ce)	3,0682	2,9122	3,4572	2,5144	2,0045	0,8073
k	0,0154	0,0255	0,0331	0,0429	0,0464	0,0435
R	-0,6613	-0,9583	-0,8725	-0,9357	-0,9585	-0,8975
R^2	0,4374	0,9184	0,7613	0,8756	0,9187	0,8055

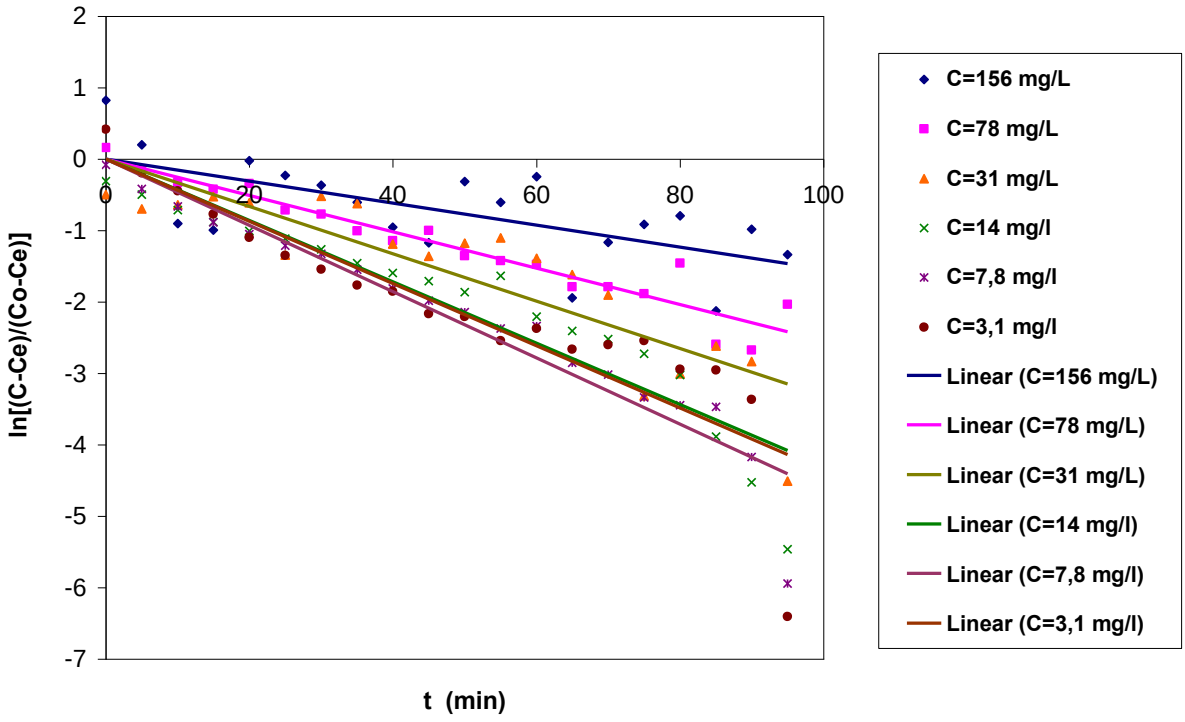


Γραφική 11: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, ln(C- C_e), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+20min.

Πίνακας 12: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+20min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,82311	0,16171	-0,49653	-0,30709	-0,08138	0,4147
5	0,20067	-0,15073	-0,69455	-0,49562	-0,41446	-0,19418
10	-0,9007	-0,3318	-0,63829	-0,71176	-0,66401	-0,4478
15	-0,99237	-0,42171	-0,52846	-0,88139	-0,88605	-0,76919
20	-0,02068	-0,34002	-0,6105	-1,0077	-1,05053	-1,09647
25	-0,22953	-0,71672	-1,34072	-1,11166	-1,20955	-1,34934
30	-0,36305	-0,76927	-0,52143	-1,26484	-1,3282	-1,54138
35	-0,60316	-1,00437	-0,62276	-1,45497	-1,54997	-1,76561
40	-0,95615	-1,14195	-1,18979	-1,59528	-1,81162	-1,85041
45	-1,17319	-1,00036	-1,35928	-1,71008	-1,98201	-2,16763
50	-0,31541	-1,35714	-1,17924	-1,86342	-2,14176	-2,20799
55	-0,60826	-1,4221	-1,10334	-1,63579	-2,37215	-2,54439
60	-0,24399	-1,47214	-1,39096	-2,20471	-2,33596	-2,37075
65	-1,94187	-1,78605	-1,6145	-2,40485	-2,85344	-2,66435
70	-1,16444	-1,78605	-1,90026	-2,5183	-3,01911	-2,60264
75	-0,91429	-1,88762	-3,31249	-2,72838	-3,33882	-2,54439
80	-0,79186	-1,45939	-3,00459	-3,02145	-3,44512	-2,94216
85	-2,12576	-2,59169	-2,61974	-3,88845	-3,46941	-2,95611
90	-0,98137	-2,67357	-2,83274	-4,52844	-4,1725	-3,36464
95	-1,33457	-2,03389	-4,50698	-5,46284	-5,94066	-6,40723

Ce	125,744	62,2051	17,1513	2,56874	0,95665	0,1812
Co	147,247	80,6021	48,8802	14,9283	8,37921	2,42294
k	0,0154	0,0255	0,0331	0,0429	0,0464	0,0435



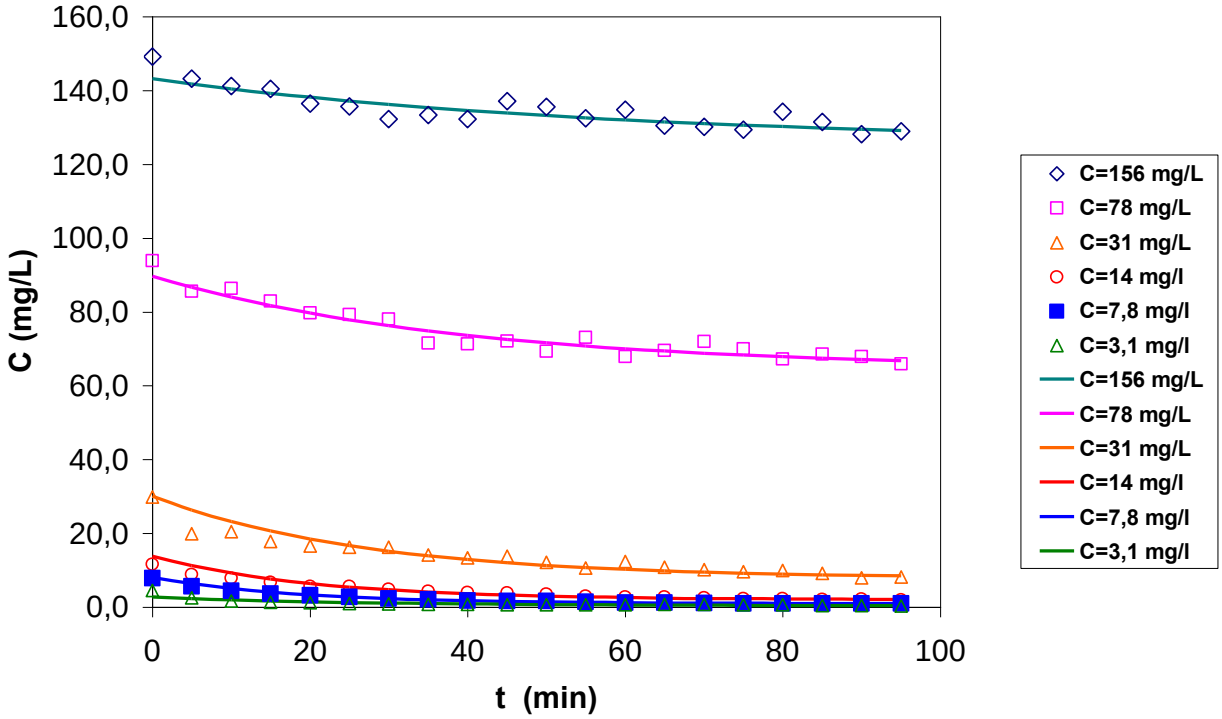
Γραφική 12: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+30min

Πινάκας 13: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+30min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	149,1	93,9	29,9	11,6	7,9	4,6	143,2	89,7	30,1	13,8	8,1	2,7
5	143,2	85,6	19,9	8,9	5,7	2,5	141,8	86,7	26,4	11,3	6,4	2,3
10	141,2	86,3	20,4	7,9	4,4	1,7	140,5	84,0	23,2	9,2	5,1	2,0
15	140,4	83,0	17,8	6,7	3,6	1,3	139,3	81,7	20,6	7,7	4,1	1,7
20	136,4	79,8	16,6	5,6	3,2	1,2	138,2	79,7	18,5	6,4	3,3	1,4
25	135,7	79,3	16,3	5,6	2,8	1,0	137,2	77,9	16,7	5,5	2,7	1,3
30	132,3	78,1	16,2	4,9	2,3	0,8	136,2	76,3	15,2	4,7	2,3	1,1
35	133,4	71,5	14,2	4,3	2,1	0,8	135,4	74,9	13,9	4,1	2,0	1,0
40	132,3	71,3	13,3	4,0	1,8	0,8	134,6	73,7	12,9	3,7	1,7	0,9
45	137,1	72,1	13,9	3,9	1,6	0,7	133,9	72,6	12,0	3,3	1,5	0,8
50	135,6	69,3	12,2	3,5	1,6	0,7	133,2	71,6	11,3	3,0	1,4	0,7
55	132,5	73,1	10,6	3,0	1,5	0,7	132,6	70,8	10,7	2,8	1,3	0,6
60	134,8	67,9	12,4	2,7	1,2	0,7	132,0	70,0	10,2	2,6	1,2	0,6
65	130,5	69,6	10,9	2,7	1,2	0,8	131,5	69,4	9,8	2,5	1,1	0,6
70	130,1	72,0	10,1	2,5	1,1	0,7	131,0	68,8	9,5	2,4	1,1	0,5
75	129,4	69,9	9,7	2,3	1,0	0,7	130,6	68,3	9,2	2,3	1,1	0,5
80	134,2	67,3	9,9	2,3	1,0	0,6	130,2	67,9	9,0	2,2	1,0	0,5
85	131,5	68,5	9,1	2,1	1,0	0,5	129,8	67,5	8,8	2,2	1,0	0,4
90	128,2	67,9	7,9	2,2	1,0	0,4	129,5	67,1	8,6	2,1	1,0	0,4
95	129,0	65,9	8,1	2,0	1,0	0,4	129,2	66,8	8,5	2,1	1,0	0,4

Ce	125,6	64,6	7,8	2,0	0,9	0,4
Co	143,2	89,7	30,1	13,8	8,1	2,7
k	0,0168	0,0254	0,0369	0,0489	0,0553	0,0392
sum	117,448	79,0791	74,4496	14,9357	1,24962	3,98369
n-p	18	18	18	18	18	18
s	2,55438	2,09602	2,03374	0,91091	0,26348	0,47044

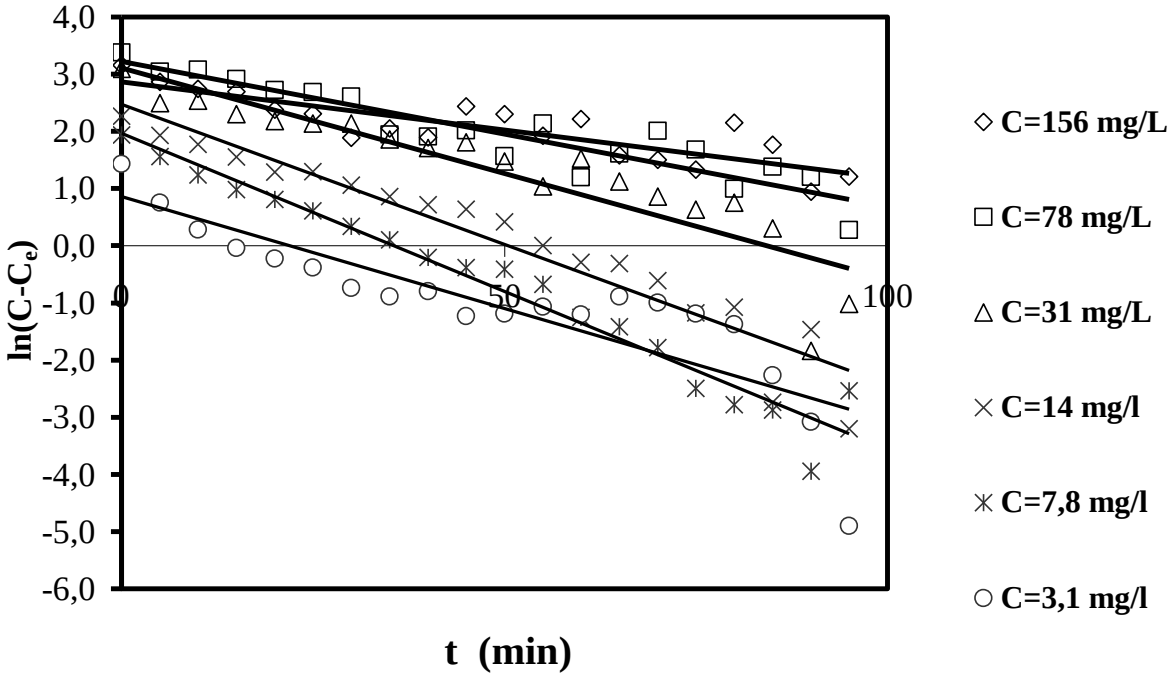


Γραφική 13: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+30min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 14: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+30min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,15746	3,37754	3,09597	2,26595	1,93869	1,43372
5	2,86468	3,04407	2,49681	1,92926	1,55581	0,75468
10	2,74244	3,08066	2,53679	1,77618	1,24125	0,27882
15	2,69436	2,9124	2,3008	1,5525	0,97837	-0,04063
20	2,37984	2,72059	2,17655	1,28676	0,81186	-0,22751
25	2,30866	2,68991	2,14026	1,29753	0,60865	-0,38546
30	1,88998	2,60581	2,13456	1,05851	0,33575	-0,7392
35	2,04909	1,94221	1,85531	0,85947	0,10424	-0,88587
40	1,89438	1,90668	1,71225	0,71503	-0,20366	-0,79387
45	2,43873	2,01691	1,80586	0,63889	-0,38276	-1,23423
50	2,29979	1,56498	1,47426	0,41556	-0,4119	-1,19259
55	1,92468	2,13873	1,03479	-0,00053	-0,67241	-1,0663
60	2,2131	1,19209	1,52129	-0,29053	-1,25247	-1,20432
65	1,57781	1,60925	1,12102	-0,30969	-1,41823	-0,89025
70	1,50333	2,00606	0,85668	-0,61001	-1,78057	-0,99621
75	1,32809	1,6823	0,63371	-1,17355	-2,49542	-1,18678
80	2,15331	0,99267	0,75449	-1,07445	-2,78062	-1,37701
85	1,76337	1,37893	0,30204	-2,74081	-2,87479	-2,26747
90	0,94153	1,20028	-1,83933	-1,46603	-3,94374	-3,07944
95	1,20629	0,27588	-1,02023	-3,20532	-2,54163	-4,90032

Ce	125,632	64,5668	7,78724	1,98676	0,9494	0,36477
Co	143,1722	89,6633	30,1212	13,8245	8,09558	2,73074
ln(Co-Ce)	2,8645	3,2227	3,1061	2,4713	1,9666	0,8612
k	0,0168	0,0254	0,0369	0,0489	0,0553	0,0392
R	-0,8605	-0,9264	-0,9084	-0,9591	-0,9796	-0,8648
R^2	0,7404	0,8582	0,8252	0,9198	0,9597	0,7480

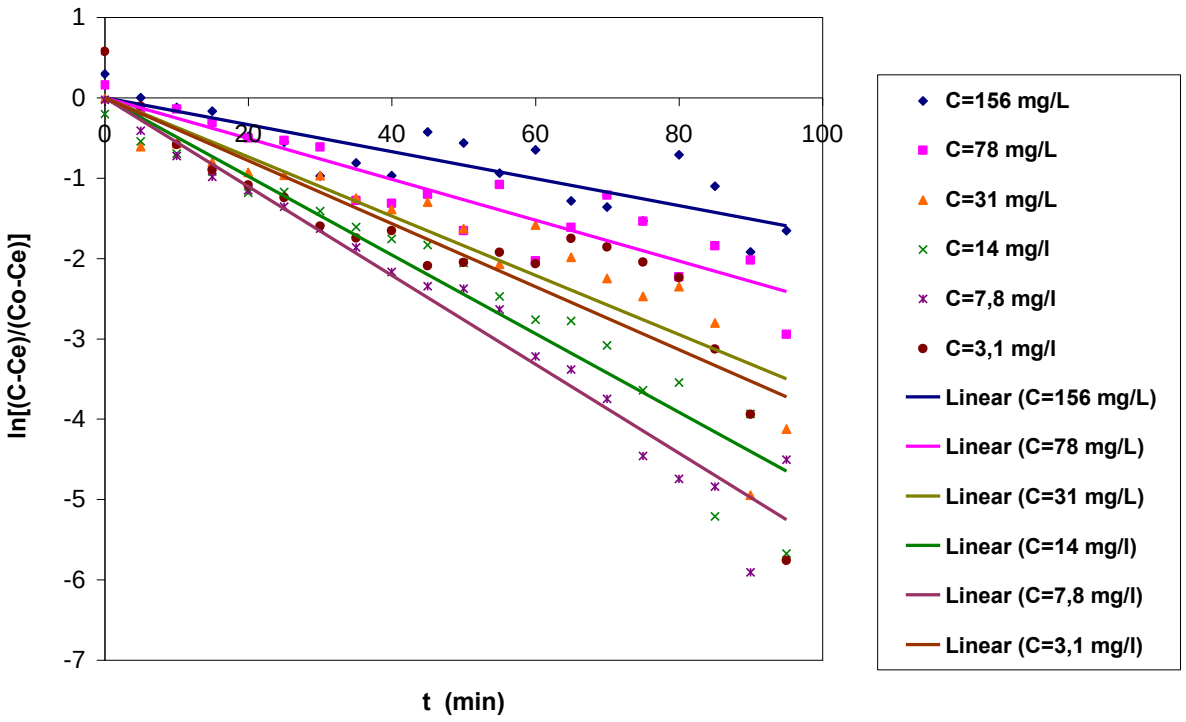


Γραφική 14: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, $\ln(C-C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+30min.

Πίνακας 15: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+30min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,29294	0,15482	-0,01014	-0,20534	-0,02789	0,57253
5	0,00016	-0,17866	-0,60929	-0,54204	-0,41076	-0,10651
10	-0,12207	-0,14207	-0,56932	-0,69511	-0,72532	-0,58237
15	-0,17016	-0,31033	-0,80531	-0,91879	-0,98821	-0,90182
20	-0,48467	-0,50214	-0,92956	-1,18453	-1,15472	-1,0887
25	-0,55585	-0,53282	-0,96585	-1,17376	-1,35793	-1,24664
30	-0,97454	-0,61692	-0,97154	-1,41278	-1,63083	-1,60038
35	-0,81543	-1,28052	-1,2508	-1,61182	-1,86234	-1,74706
40	-0,97014	-1,31605	-1,39386	-1,75627	-2,17024	-1,65506
45	-0,42579	-1,20581	-1,30024	-1,8324	-2,34933	-2,09542
50	-0,56473	-1,65775	-1,63185	-2,05573	-2,37847	-2,05378
55	-0,93984	-1,084	-2,07132	-2,47182	-2,63899	-1,92749
60	-0,65142	-2,03063	-1,58482	-2,76183	-3,21905	-2,06551
65	-1,28671	-1,61348	-1,98509	-2,78098	-3,38481	-1,75143
70	-1,36118	-1,21667	-2,24943	-3,0813	-3,74714	-1,8574
75	-1,53643	-1,54043	-2,4724	-3,64484	-4,462	-2,04796
80	-0,71121	-2,23006	-2,35162	-3,54574	-4,7472	-2,2382
85	-1,10115	-1,8438	-2,80407	-5,21211	-4,84137	-3,12866
90	-1,92298	-2,02245	-4,94544	-3,93732	-5,91032	-3,94062
95	-1,65822	-2,94685	-4,12634	-5,67661	-4,50821	-5,7615

Ce	125,632	64,5668	7,78724	1,98676	0,9494	0,36477
Co	143,172	89,6633	30,1212	13,8245	8,09558	2,73074
k	0,0168	0,0254	0,0369	0,0489	0,0553	0,0392



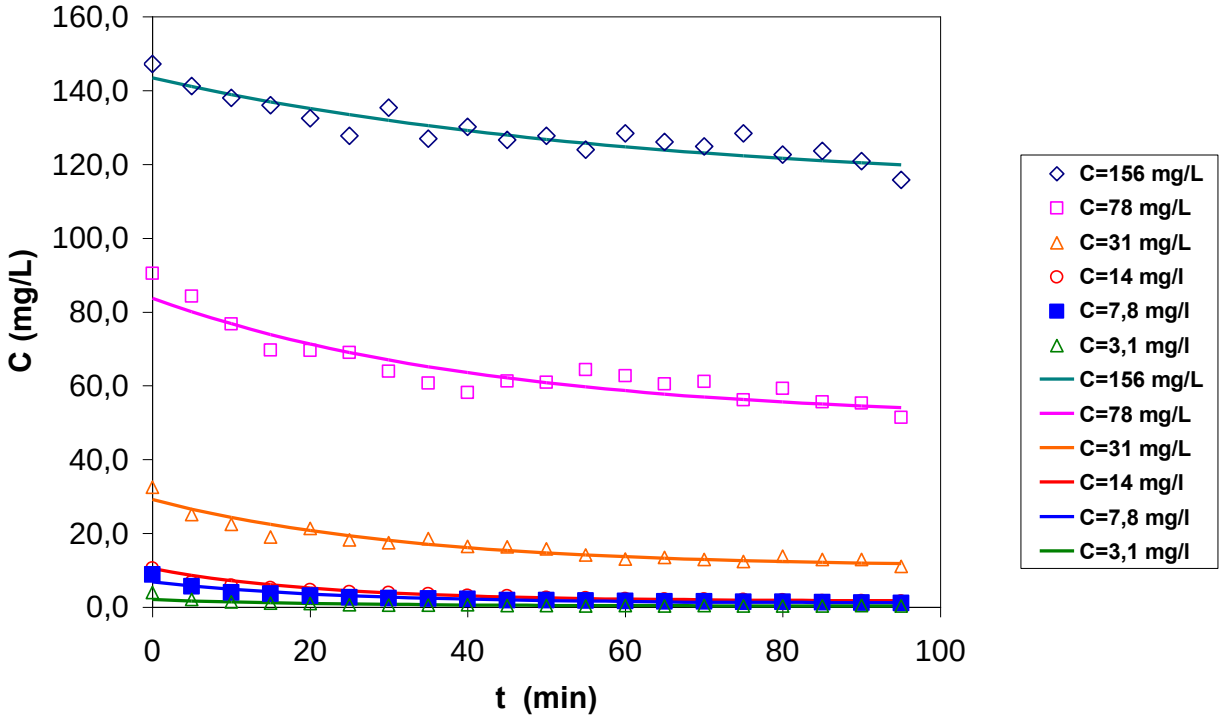
Γραφική 15: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Methylene Blue, 1g πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+40min

Πινάκας 16: Αποτελέσματα, έξι συγκεντρώσεων πειραματικών και θεωρητικών, όπως αυτές προκύπτουν από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L), συναρτήσει του χρόνου σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+40min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	147,2	90,4	32,5	10,6	8,9	4,0	143,4	83,7	29,2	10,5	6,9	2,1
5	141,2	84,2	25,0	6,9	5,6	2,1	141,1	80,1	26,6	8,7	5,8	1,7
10	138,0	76,8	22,4	6,0	4,0	1,4	138,9	76,8	24,3	7,2	4,9	1,4
15	136,0	69,6	19,1	5,4	3,6	1,1	136,9	73,9	22,4	6,1	4,2	1,2
20	132,5	69,6	21,3	4,7	3,1	1,0	135,1	71,3	20,7	5,2	3,6	1,0
25	127,8	69,0	18,3	4,2	2,7	0,7	133,4	69,0	19,3	4,5	3,1	0,8
30	135,4	63,9	17,5	4,0	2,5	0,6	131,9	67,0	18,1	3,9	2,7	0,7
35	127,0	60,7	18,6	3,6	2,3	0,6	130,4	65,2	17,1	3,4	2,4	0,6
40	130,1	58,1	16,5	3,2	2,2	0,7	129,1	63,6	16,2	3,1	2,2	0,6
45	126,6	61,3	16,4	3,1	1,9	0,4	127,9	62,1	15,4	2,8	2,0	0,5
50	127,7	61,0	15,9	2,7	1,9	0,5	126,8	60,8	14,8	2,5	1,8	0,5
55	123,9	64,3	14,2	2,5	1,7	0,4	125,7	59,7	14,2	2,4	1,7	0,4
60	128,4	62,7	13,0	2,3	1,6	0,4	124,8	58,7	13,7	2,2	1,5	0,4
65	126,1	60,5	13,5	2,2	1,6	0,4	123,9	57,8	13,3	2,1	1,5	0,4
70	124,8	61,1	13,0	2,2	1,6	0,4	123,1	57,0	12,9	2,0	1,4	0,4
75	128,4	56,2	12,4	2,1	1,5	0,3	122,3	56,3	12,6	1,9	1,3	0,4
80	122,6	59,3	13,9	1,9	1,4	0,4	121,6	55,6	12,4	1,9	1,3	0,4
85	123,7	55,6	13,0	1,8	1,3	0,4	121,0	55,0	12,1	1,8	1,2	0,3
90	120,8	55,3	12,9	1,7	1,2	0,4	120,4	54,5	12,0	1,8	1,2	0,3
95	115,7	51,5	11,0	1,7	1,1	0,3	119,9	54,1	11,8	1,7	1,2	0,3

Ce	113,4	50,4	10,8	1,6	1,1	0,3
Co	143,4	83,7	29,2	10,5	6,9	2,1
k	0,0162	0,0233	0,0307	0,0456	0,0417	0,0487
sum	169,925	226,849	39,2657	5,98347	5,8756	3,93602
n-p	18	18	18	18	18	18
s	3,0725	3,55003	1,47697	0,57655	0,57133	0,46762

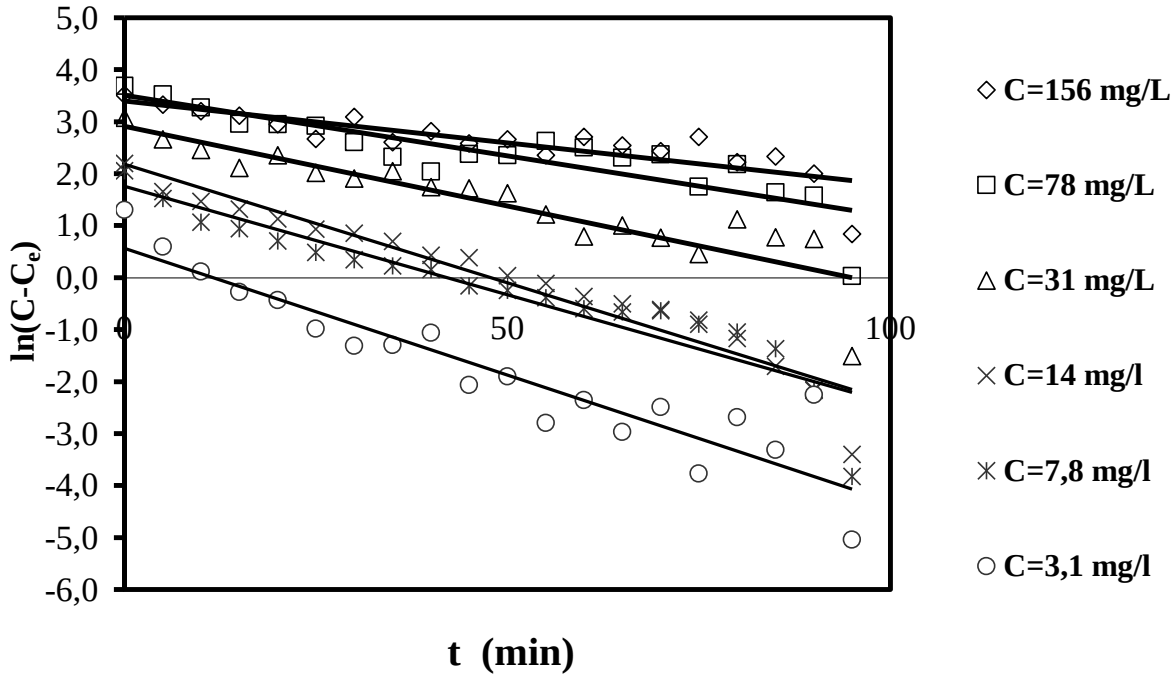


Γραφική 16: Γραφική απεικόνιση των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Προσρόφησης της χρωστικής methylene blue από πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+40min όπως επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση Co (mg/L).

Πίνακας 17: Νεπέριου λογάριθμοι των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων. Λογάριθμος του (C-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+40min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	3,51901	3,68828	3,07733	2,19493	2,0571	1,30141
5	3,32562	3,52046	2,65676	1,65779	1,52148	0,59404
10	3,20217	3,27145	2,45316	1,46644	1,06828	0,11562
15	3,11611	2,9555	2,11279	1,31639	0,94071	-0,27357
20	2,94729	2,95126	2,35611	1,13259	0,70298	-0,43507
25	2,6647	2,92111	2,01304	0,93583	0,48867	-0,98493
30	3,08948	2,60263	1,90282	0,85311	0,34614	-1,31082
35	2,60722	2,32462	2,0484	0,6984	0,22329	-1,29796
40	2,81703	2,0419	1,7422	0,43284	0,15331	-1,05878
45	2,57942	2,38125	1,71647	0,38425	-0,15585	-2,06489
50	2,65869	2,35333	1,62107	0,03567	-0,24309	-1,90435
55	2,35285	2,63032	1,21919	-0,11361	-0,38366	-2,79352
60	2,70776	2,5036	0,78952	-0,36124	-0,59487	-2,35663
65	2,54193	2,3059	1,00101	-0,50377	-0,65704	-2,9721
70	2,43564	2,37119	0,76792	-0,6162	-0,63467	-2,48924
75	2,70968	1,75046	0,45037	-0,81682	-0,89321	-3,77377
80	2,22392	2,18258	1,12363	-1,1675	-1,04622	-2,68985
85	2,32832	1,64138	0,77878	-1,70845	-1,36631	-3,31797
90	2,00347	1,57647	0,74587	-2,1546	-2,17079	-2,25524
95	0,83911	0,02888	-1,5126	-3,40236	-3,82604	-5,04379

Ce	113,401	50,4358	10,7965	1,63143	1,06799	0,31601
Co	143,3879	83,7164	29,1738	10,4724	6,86749	2,07499
ln(Co-Ce)	3,4008	3,5050	2,9111	2,1794	1,7578	0,5647
k	0,0162	0,0233	0,0307	0,0456	0,0417	0,0487
R	-0,8378	-0,8602	-0,8980	-0,9654	-0,9358	-0,9285
R^2	0,7019	0,7400	0,8064	0,9320	0,8757	0,8621

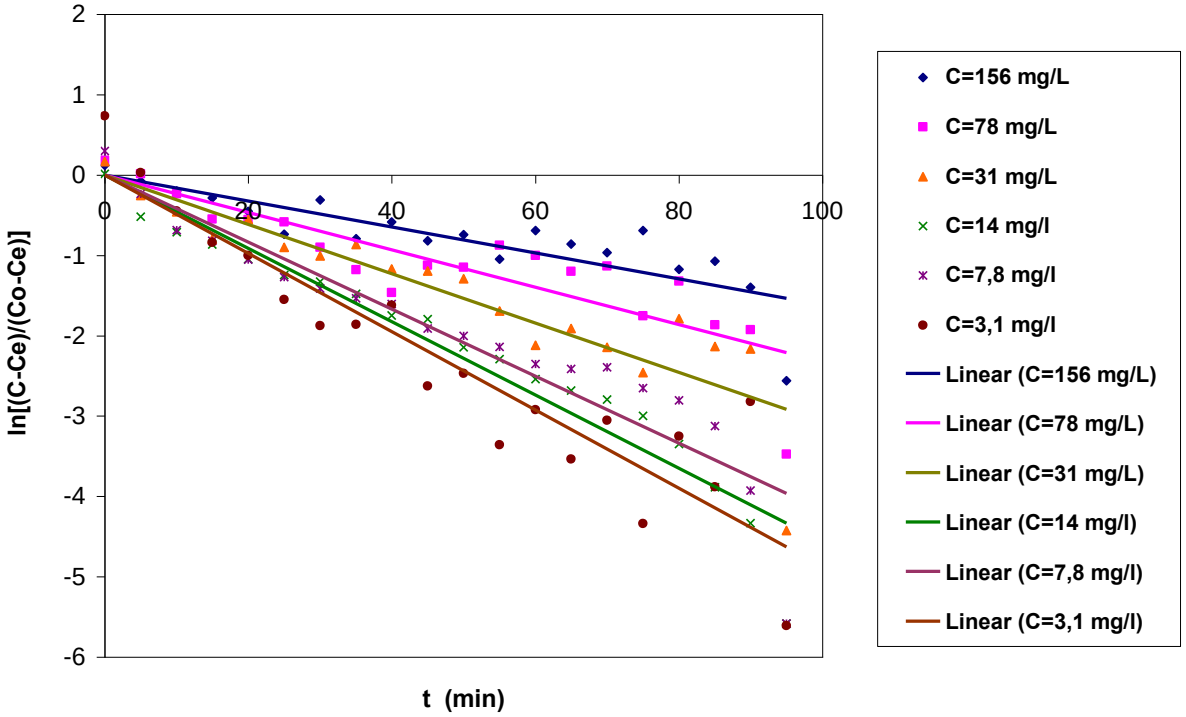


Γραφική 17: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞, ln(C- C_e), συναρτήσει του χρόνου t σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+40min.

Πίνακας 18: Λογάριθμος του (C-Ce)/(Co-Ce) ως προς το χρόνο σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L) του διαλύματος σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C+40min.

t (min)	C=156 mg/L	C=78 mg/L	C=31 mg/L	C=14 mg/l	C=7,8 mg/l	C=3,1 mg/l
0	0,11826	0,18331	0,16622	0,01554	0,29932	0,73668
5	-0,07513	0,01548	-0,25435	-0,5216	-0,23629	0,02931
10	-0,19859	-0,23352	-0,45796	-0,71296	-0,68949	-0,44911
15	-0,28465	-0,54948	-0,79833	-0,863	-0,81706	-0,8383
20	-0,45346	-0,55371	-0,555	-1,0468	-1,05479	-0,99981
25	-0,73605	-0,58387	-0,89808	-1,24356	-1,2691	-1,54967
30	-0,31127	-0,90235	-1,00829	-1,32629	-1,41163	-1,87555
35	-0,79354	-1,18036	-0,86271	-1,481	-1,53448	-1,86269
40	-0,58372	-1,46307	-1,16892	-1,74656	-1,60447	-1,62351
45	-0,82133	-1,12373	-1,19465	-1,79514	-1,91362	-2,62963
50	-0,74207	-1,15164	-1,29005	-2,14373	-2,00086	-2,46908
55	-1,04791	-0,87465	-1,69192	-2,29301	-2,14143	-3,35826
60	-0,69299	-1,00137	-2,1216	-2,54063	-2,35264	-2,92137
65	-0,85883	-1,19907	-1,91011	-2,68316	-2,41482	-3,53683
70	-0,96512	-1,13379	-2,14319	-2,79559	-2,39244	-3,05398
75	-0,69107	-1,75451	-2,46074	-2,99621	-2,65099	-4,33851
80	-1,17684	-1,3224	-1,78749	-3,34689	-2,80399	-3,25458
85	-1,07244	-1,86359	-2,13234	-3,88785	-3,12409	-3,8827
90	-1,39728	-1,92851	-2,16525	-4,33399	-3,92856	-2,81997
95	-2,56164	-3,47609	-4,42372	-5,58176	-5,58382	-5,60852

Ce	113,401	50,4358	10,7965	1,63143	1,06799	0,31601
Co	143,388	83,7164	29,1738	10,4724	6,86749	2,07499
k	0,0162	0,0233	0,0307	0,0456	0,0417	0,0487



Γραφική 18: Γραφική απεικόνιση του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης (σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞) προς τη διαφορά συγκέντρωσης (αρχικής του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε χρονική στιγμή t_∞).

Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Στην συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας και διαγράμματα για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Πίνακας 19 : Αποτελέσματα της αρχικής συγκέντρωσης Co (mg/L).

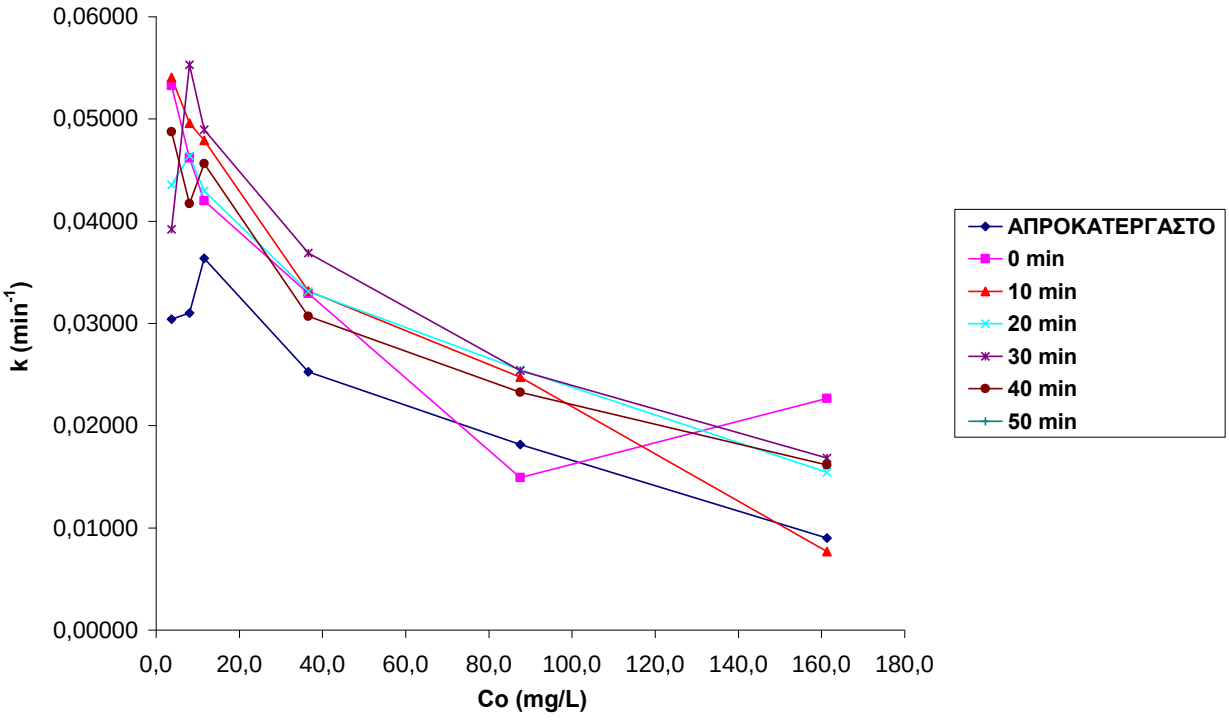
Co (mg/L)							
a/a	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**AVERAGE**
1	153,2	163,12	172,49	174,72	149,14	147,15	**161,3**
2	81,7	82,83	87,15	83,83	93,87	90,41	**87,6**
3	32,4	42,47	42,04	36,46	29,90	32,50	**36,7**
4	13,7	12,04	11,79	11,66	11,63	10,61	**11,5**
5	9,0	8,29	7,62	7,80	7,90	8,89	**8,1**
6	3,7	3,39	3,36	3,58	4,56	3,99	**3,8**

Πίνακας 20 : Μεταβολή της ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

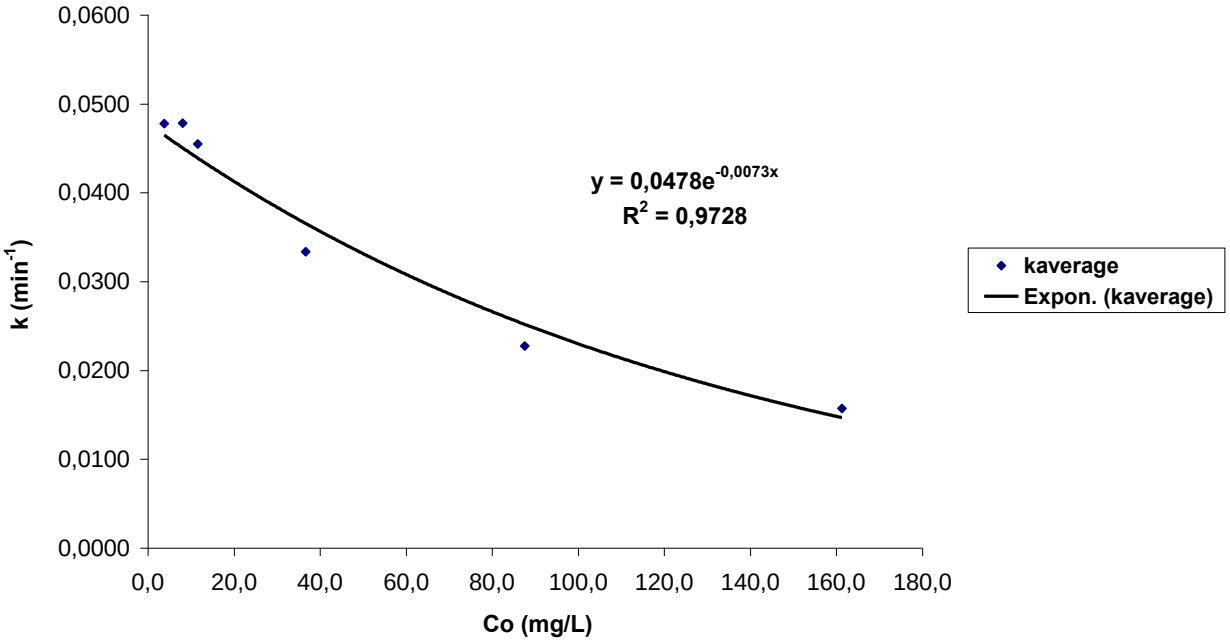
		k (min-1)					
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**	**$k_{average}$**
161,3	0,00898	0,0227	0,0077	0,0154	0,0168	0,0162	**0,0157**
87,6	0,01815	0,0149	0,0247	0,0255	0,0254	0,0233	**0,0227**
36,7	0,02525	0,0329	0,0332	0,0331	0,0369	0,0307	**0,0334**
11,5	0,03634	0,0420	0,0479	0,0429	0,0489	0,0456	**0,0455**
8,1	0,03100	0,0462	0,0496	0,0464	0,0553	0,0417	**0,0478**
3,8	0,03039	0,0533	0,0541	0,0435	0,0392	0,0487	**0,0478**
average	**0,0250**	**0,0353**	**0,0362**	**0,0345**	**0,0371**	**0,0344**	

Πίνακας 21: Ταχύτητα προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση στους 200^0C.

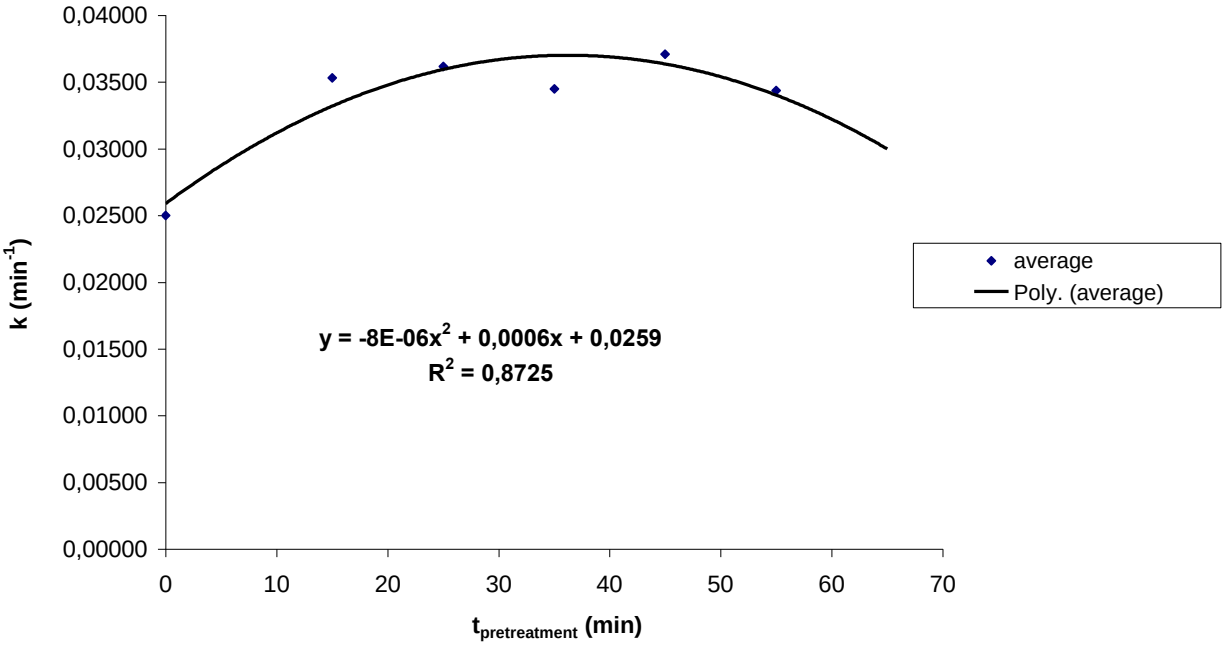
t_{pretr} (min)	161,3	87,6	36,7	11,5	8,1	3,8	average	t_{pretr} (h)	$t_{preheat}$ (h)
0	0,00898	0,01815	0,02525	0,03634	0,03100	0,03039	0,02502	0	15
15	0,02265	0,01490	0,03292	0,04200	0,04617	0,05327	0,03532	10	60
25	0,00766	0,02473	0,03316	0,04790	0,04958	0,05406	0,03618	20	25%
35	0,01541	0,02546	0,03312	0,04294	0,04639	0,04355	0,03448	30	
45	0,01680	0,02539	0,03687	0,04895	0,05528	0,03918	0,03708	40	
55	0,01615	0,02326	0,03069	0,04560	0,04171	0,04874	0,03436	50	



Γράφημα 19 : Γραφική απεικόνιση της ταχύτητα προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.



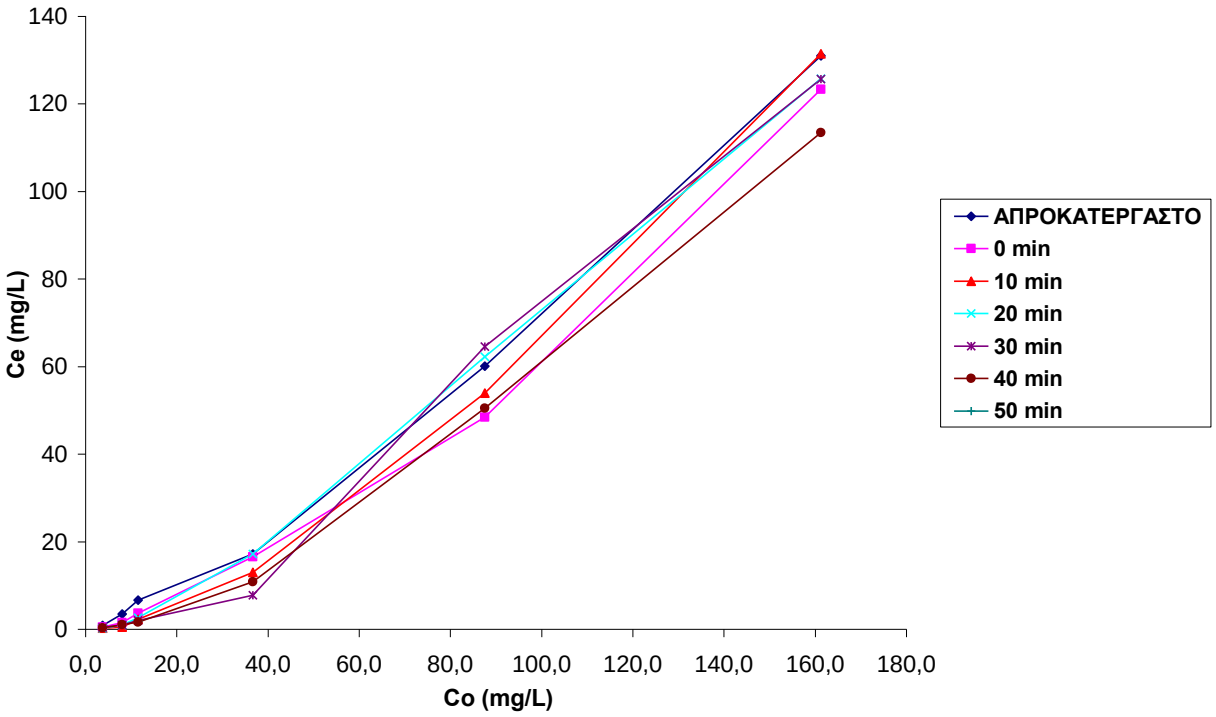
Γράφημα 20: Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, $k_{average}$ (min^{-1}) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.



Γράφημα 21 : Γραφική απεικόνιση της μέσης ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Πίνακας 22: Παράθεση της συγκέντρωσης Ce (mg/L) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

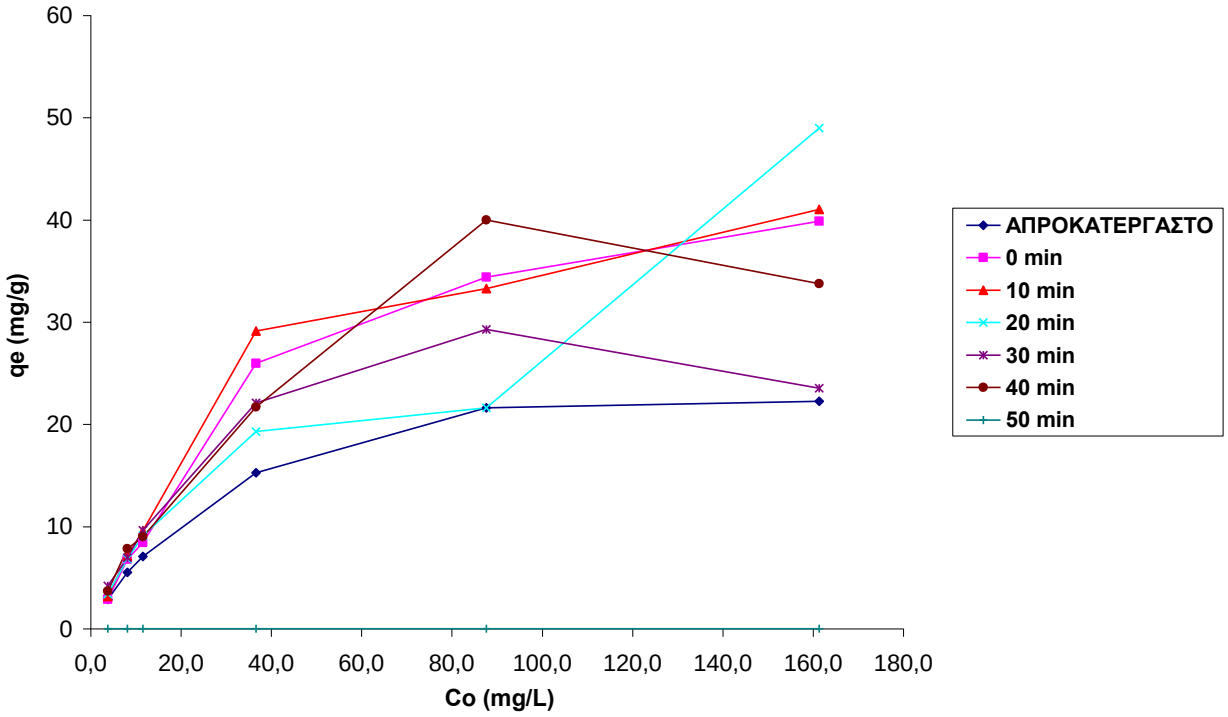
		Ce (mg/L)				
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**
161,3	130,93	123,28	131,44	125,74	125,63	113,40
87,6	60,08	48,43	53,88	62,21	64,57	50,44
36,7	17,15	16,48	12,92	17,15	7,79	10,80
11,5	6,63	3,61	2,21	2,57	1,99	1,63
8,1	3,48	1,48	0,51	0,96	0,95	1,07
3,8	0,88	0,50	0,23	0,18	0,36	0,32



Γράφημα 22: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης Ce (mg/L)συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Πίνακας 23: Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

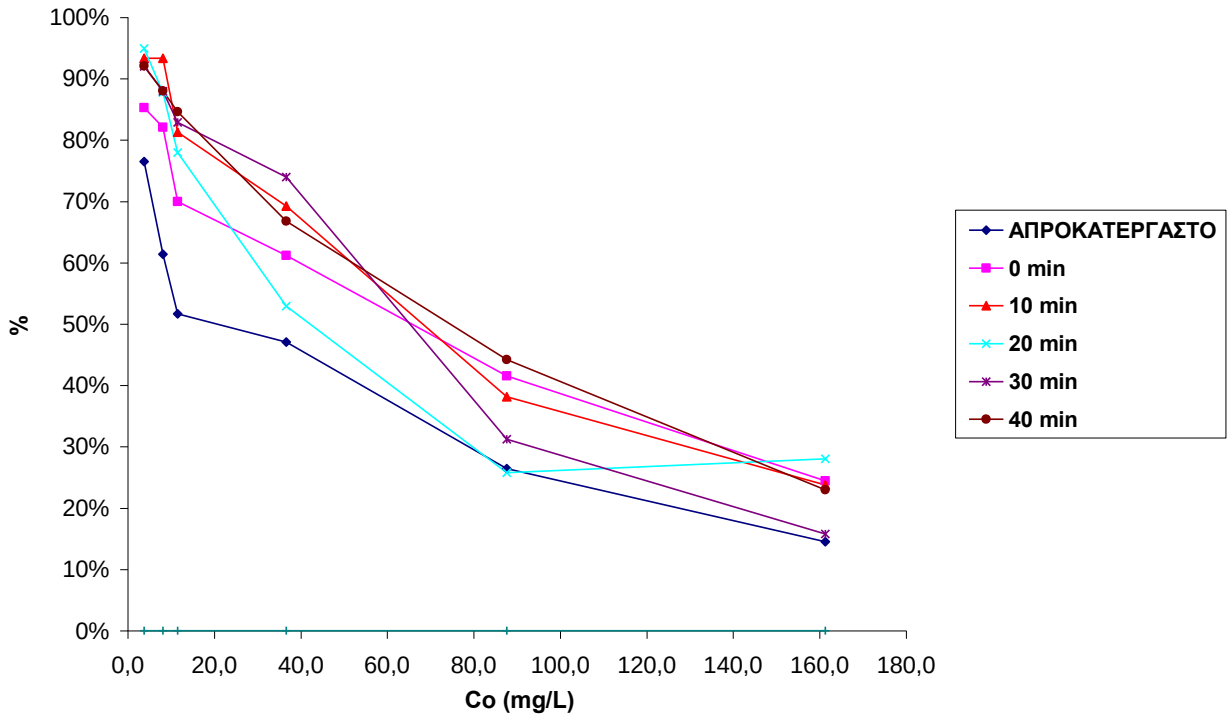
		qe (mg/g)				
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**
161,3	22,23	39,85	41,04	48,97	23,51	33,75
87,6	21,62	34,40	33,27	21,63	29,30	39,98
36,7	15,24	25,98	29,12	19,31	22,11	21,70
11,5	7,09	8,43	9,58	9,09	9,64	8,98
8,1	5,53	6,80	7,12	6,84	6,95	7,82
3,8	2,86	2,89	3,14	3,39	4,19	3,67



Γράφημα 23: Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Πίνακας 24 : Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L).

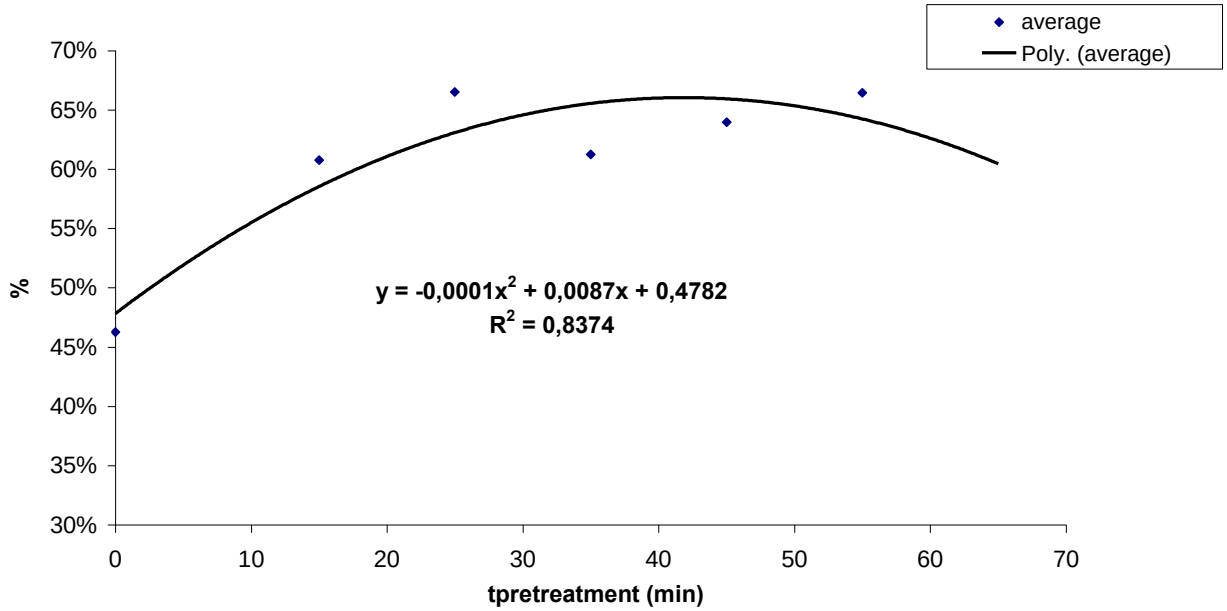
		%				
Co (mg/L)	**ΑΠΡΟΚΑΤΕΡ**	**0 min**	**10 min**	**20 min**	**30 min**	**40 min**
161,3	15%	24%	24%	28%	16%	23%
87,6	26%	42%	38%	26%	31%	44%
36,7	47%	61%	69%	53%	74%	67%
11,5	52%	70%	81%	78%	83%	85%
8,1	61%	82%	93%	88%	88%	88%
3,8	76%	85%	93%	95%	92%	92%



Γράφημα 24 : Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος Co (mg/L) για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Πίνακας 25: Παράθεση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

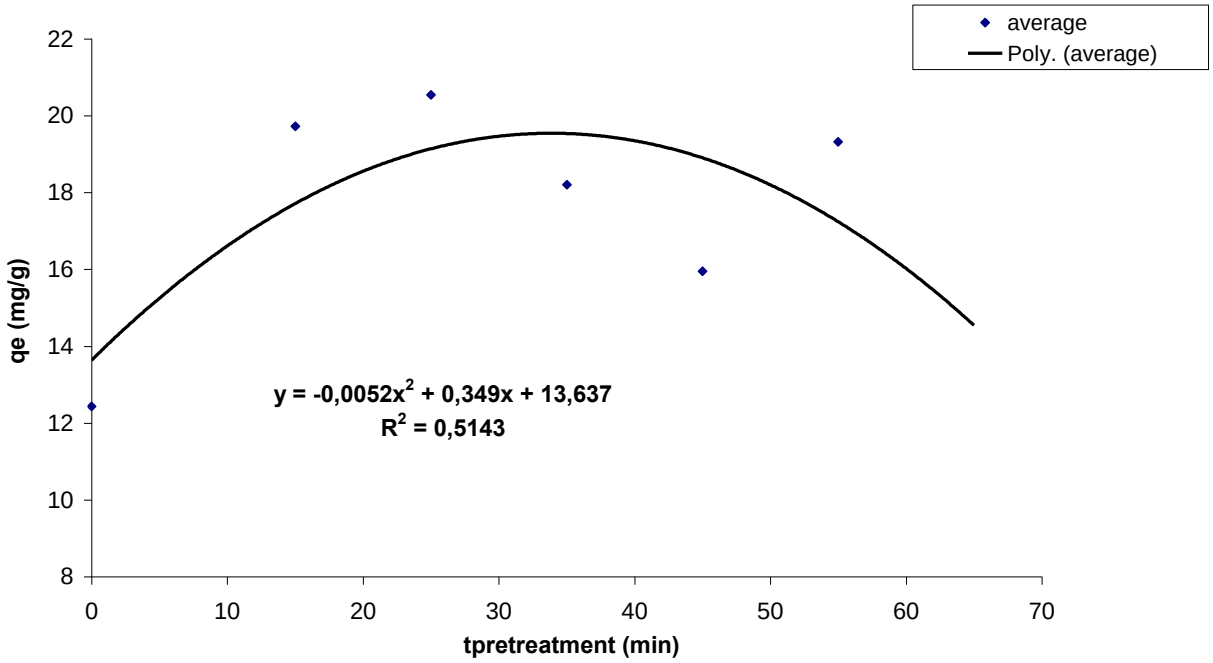
%							
t pretreatment	**161,3**	**87,6**	**36,7**	**11,5**	**8,1**	**3,8**	average
0	15%	26%	47%	52%	61%	76%	46%
15	24%	42%	61%	70%	82%	85%	61%
25	24%	38%	69%	81%	93%	93%	67%
35	28%	26%	53%	78%	88%	95%	61%
45	16%	31%	74%	83%	88%	92%	64%
55	23%	44%	67%	85%	88%	92%	66%



Γράφημα 25 : Γραφική απεικόνιση της % προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Πίνακας 26 : Παράθεση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

qe (mg/g)							
t pretreatment	**161,3**	**87,6**	**36,7**	**11,5**	**8,1**	**3,8**	average
0	22,2	21,6	15,2	7,1	5,5	2,9	12,4
15	39,8	34,4	26,0	8,4	6,8	2,9	19,7
25	41,0	33,3	29,1	9,6	7,1	3,1	20,5
35	49,0	21,6	19,3	9,1	6,8	3,4	18,2
45	23,5	29,3	22,1	9,6	6,9	4,2	16,0
55	33,8	40,0	21,7	9,0	7,8	3,7	19,3



Γράφημα 26: Γραφική απεικόνιση του qe (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προεπεξεργασίας για πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση 200^0C.

Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται από τον συγκεντρωτικό πίνακα για την ίδια αρχική συγκέντρωση διαλύματος, οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k, μεταξύ μικρότερου και μεγαλύτερου χρόνου προκατεργασίας σε πριονίδι πεύκου αυτουδρόλυση στους 200°C για 0-40 min (μη συνυπολογιζομένου του χρόνου προθέρμανσης), δεν εμφανίζουν σαφή ανοδική ή καθοδική τάση, αλλά σε σχέση με το απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου είναι μεγαλύτερες (Γράφημα 19).

Η γραφική απεικόνιση του (μέσου ανά αραίωση όρου του) $k_{average}$ συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος, δείχνει ότι σε πυκνότερα διαλύματα αντιστοιχεί μικρότερο k. Στο Γράφημα 20 παρατηρούμε ότι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης της βέλτιστης καμπύλης είναι 0,9728 υποδεικνύοντας πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών (R^2 >0,25).

Η βέλτιστη καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά σημεία δείχνει αύξηση του ρυθμού προσρόφησης καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας μέχρι τα 40min. Στην ακραία επεξεργασία δηλαδή τα 50min παρατηρούμε μια μικρή μείωση.

Επιπλέον, η τιμή του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης, R^2 = 0,8725 της καμπύλης δείχνει πως υπάρχει σημαντική συσχέτιση του χρόνου προκατεργασίας με το $k_{AVERAGE}$ (Γράφημα 21).

Στα Γραφήματα 22 και 23 είναι σαφής η σχέση του C_e και q_e , αντίστοιχα, με το C_0.

Στο Γράφημα 24 απεικονίζεται μείωση της % προσρόφησης (χρόνος προσρόφησης 2h) στα πυκνότερα διαλύματα σε σχέση με τα αραιότερα. Ως προς την συμπεριφορά, του πριονιδιού πεύκου αυτουδρόλυσης στους 200oC μπορούμε να πούμε ότι τα ποσοστά προσρόφησης αυτών είναι υψηλότερα από ότι για το απροκατέργαστο υλικό.

Στο τελευταίο Γράφημα 285 παρουσιάζεται η συσχέτιση του μέσου όρου της % προσρόφησης για όλες τις συγκεντρώσεις C_0 συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται μία αύξηση και στη συνέχεια μια μείωση της % προσρόφησης. Ομοίως στο Γράφημα 26 όταν αυξάνεται ο χρόνος προκατεργασίας παρατηρείται αρχικά μία αύξηση και στη συνέχεια μια σταθερότητα του qe (mg/g).

Βιβλιογραφία (References)

📖 Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. Sci.Tot.Envir. 1987; 66: 269.

📖 Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Biores.Techn. 2003; 88: 143.

📖 Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 2002; B92: 263.

📖 Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J Hazard. Mater. 114(1-3) (2004) 167.

📖 Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

📖 Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. Water Pollution IV: Modelling, Measuring and

Prediction, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. J.Chem.Soc. 1920; 42.

Carrillo F, Lis MJ, Valldeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. Dyes & Pigments. 2002; 53: 129.

Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004; 238: 51.

Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Proc.Biochem. 2003, in press.

Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. J. Am.Wat.Works Assoc. 1987; 79 (1): 33.

Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. Surface Techn. 1978; 7(3): 209.

Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. Biores.Techn. 2003; 89: 121.

Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. Chem. Eng. 1973; 80 (19): 133.

Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. Polym.-Plast.Techol.&Eng. 1997; 36(6): 963.

Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. Carbon. 1979; 17(2): 97.

Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Dyes & Pigments. 2001; 51: 25.

Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hall. Biores.Techn. 1999; 68: 205.

McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. Chem. Eng. &Proc. 1987; 22(3): 145.

Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Wat. Res. 2001; 35 (14): 3357.

Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. 2002; B90: 189.

Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. 'Waste' coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. Biom.Bioenerg. 2001; 21: 477.

Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management. 2001; 21: 381.

Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 1997; 66: 223.

Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. Wat.Sci. & Techn. 1999; 40(7): 133.

Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Biores.Techn. 2000; 72: 219.

Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. J.Am.Wat. Works Assoc. 1980; 72(1): 50.

Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. J. Wat. Poll. Contr. Fed. 1978; 50 (5): 926.

Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Biores.Techn. 2001; 80: 233.

Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Biores.Techn. 2002; 85: 43.

Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. Water Res. 2002; 36: 2824.

Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. Biores.Techn., 2002; 85: 119.

Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945; 17: 35.

Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Textile Res. J. 1959 ; 29: 786.

📖 Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 2002; B95: 137.

📖 Somogyi M. Notes on Sugar Determination. J. Biol. Chem. 1952; 195: 19.

📖 Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

📖 Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. Eur. Polym. J. 1973 ; 9 : 525.

📖 Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation. Chemosphere. 2001; 45: 51.

📖 Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. J. Water Poll. Contr. Fed. 1981; 53 (11): 1585.

📖 Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J. 2001; 83: 201.

📖 Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. Chem.Eng.J. 2001; 84: 125.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ

ΠΕΙΡΑΜΑ 1: Πριονίδι spruce απροκατέργαστο

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	133,69	113,94	84,24	42,98	34,47	17,30	12,89	9,98	6,74	4,32	2,99	2,02
8,00	111,31	83,08	54,80	25,46	14,54	4,28	3,36	2,88	1,70	0,81	0,40	0,28
	111,31	83,08	54,80	25,46	14,54	4,28	3,36	2,88	1,70	0,81	0,40	0,28
	22,39	30,87	29,45	17,52	19,93	13,02	9,52	7,09	5,04	3,51	2,58	1,74
Ce	2,046517	1,919487	1,73874	1,406	1,162	0,632	0,527	0,46	0,229	-0,09	-0,39	-0,56
q	1,349986	1,489467	1,46906	1,244	1,3	1,115	0,979	0,851	0,702	0,546	0,412	0,24

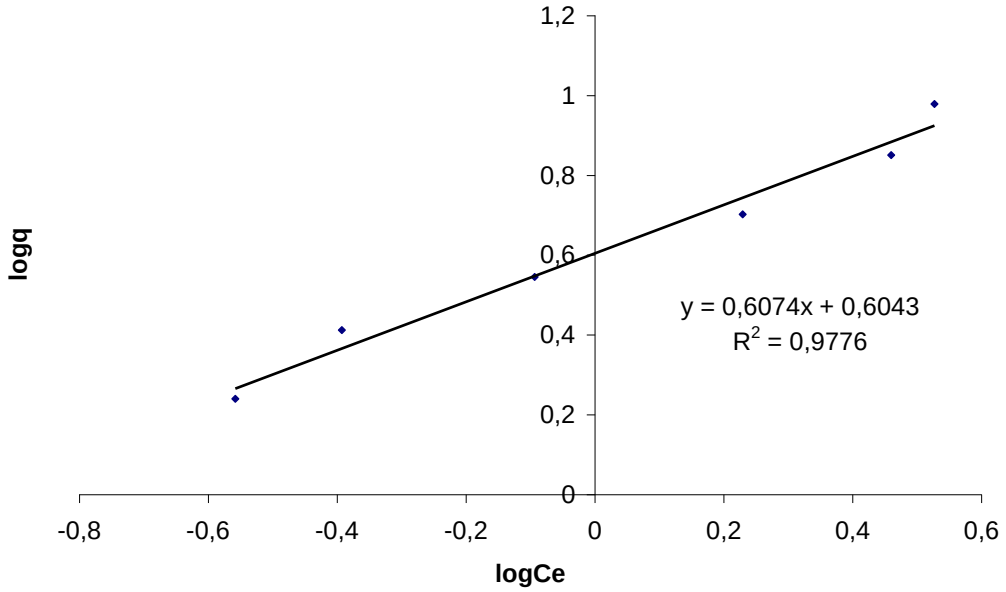
Για αραιά διαλύματα:

logKF	**0,6043**
1/n	**0,6074**
KF	**4,0211**
n	**1,6463**
R	**0,9888**
R^2	**0,9776**

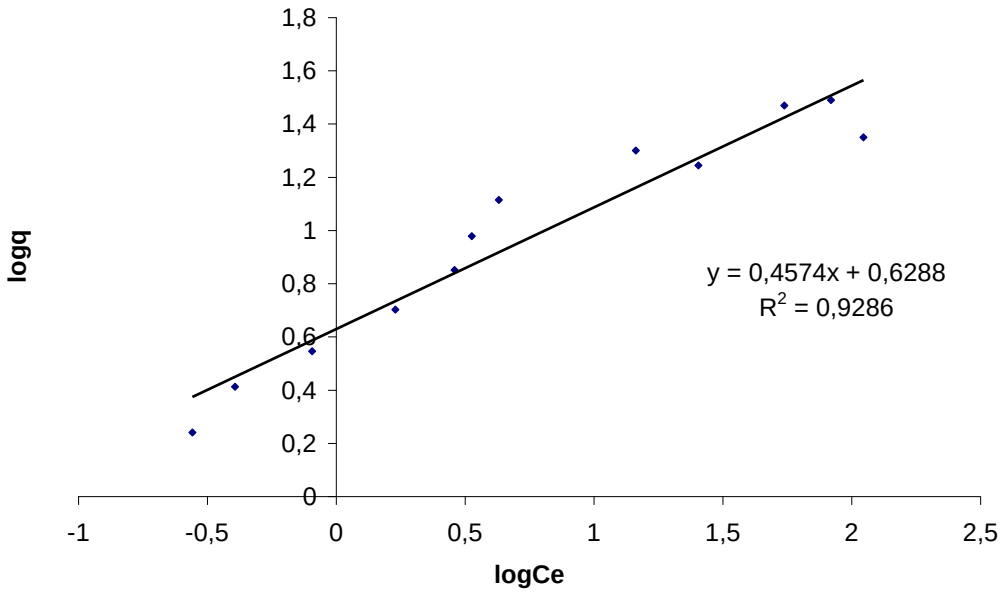
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	**0,628757**
1/n	**0,457399**
KF	**4,253602**
n	**2,186274**
R	**0,963642**
R^2	**0,928606**

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 2: Στάχτη ελιάς

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	140,10	97,41	78,13	49,14	33,61	18,74	12,55	9,69	7,08	4,26	3,16	1,46
8,00	124,95	94,44	73,07	44,51	26,30	13,07	9,51	6,77	5,44	3,50	2,30	1,02
	124,95	94,44	73,07	44,51	26,30	13,07	9,51	6,77	5,44	3,50	2,30	1,02
	15,14	2,97	5,07	4,63	7,31	5,67	3,04	2,93	1,63	0,75	0,86	0,44
Ce	2,096746	1,975148	1,86373	1,648	1,42	1,116	0,978	0,83	0,736	0,544	0,361	0,009
q	1,180268	0,472325	0,70469	0,666	0,864	0,754	0,482	0,466	0,213	-0,12	-0,07	-0,36

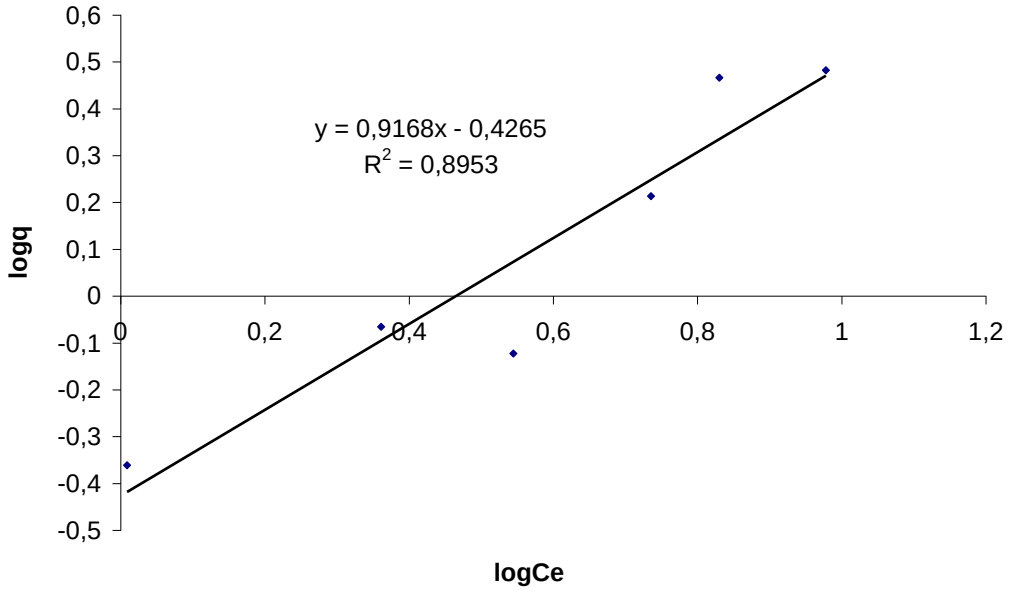
Για αραιά διαλύματα:

logKF	-0,4265
1/n	0,9168
KF	0,3746
n	1,0907
R	0,9462
R^2	0,8953

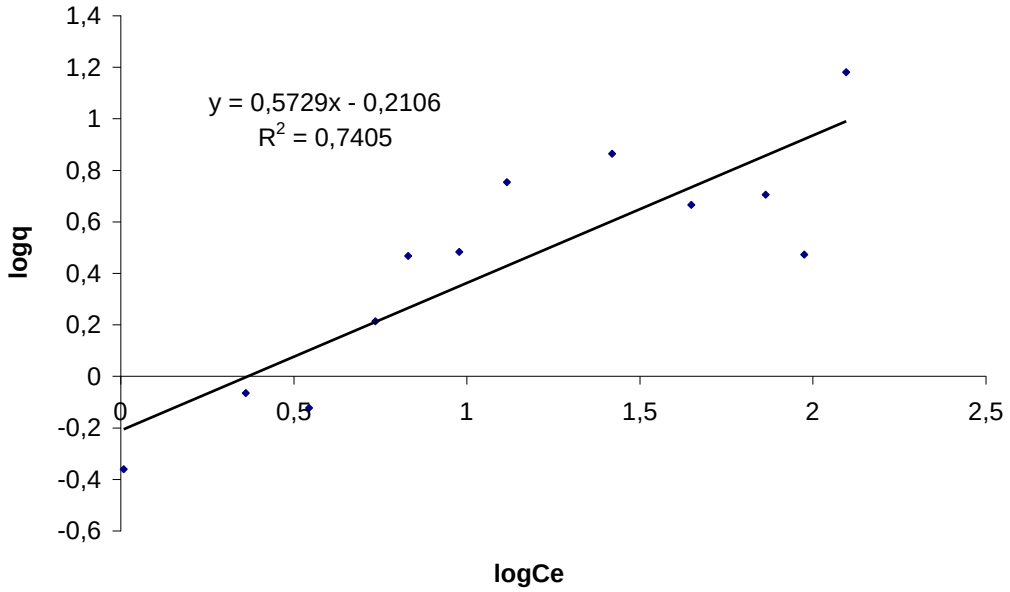
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	-0,21059
1/n	0,572908
KF	0,615757
n	1,745481
R	0,860552
R^2	0,74055

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 3: Στάχτη ελιάς Φ.Τ.

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	139,71	105,45	81,05	49,62	34,09	15,87	12,14	9,65	7,10	4,45	3,10	1,27
8,00	132,17	79,86	70,88	34,07	21,17	8,48	9,47	6,46	4,86	2,61	1,45	0,44
	132,17	79,86	70,88	34,07	21,17	8,48	9,47	6,46	4,86	2,61	1,45	0,44
	7,54	25,60	10,17	15,56	12,92	7,40	2,67	3,19	2,24	1,84	1,64	0,83
Ce	2,121137	1,902302	1,85054	1,532	1,326	0,928	0,976	0,81	0,687	0,416	0,163	-0,35
q	0,877421	1,408159	1,00741	1,192	1,111	0,869	0,427	0,503	0,35	0,265	0,215	-0,08

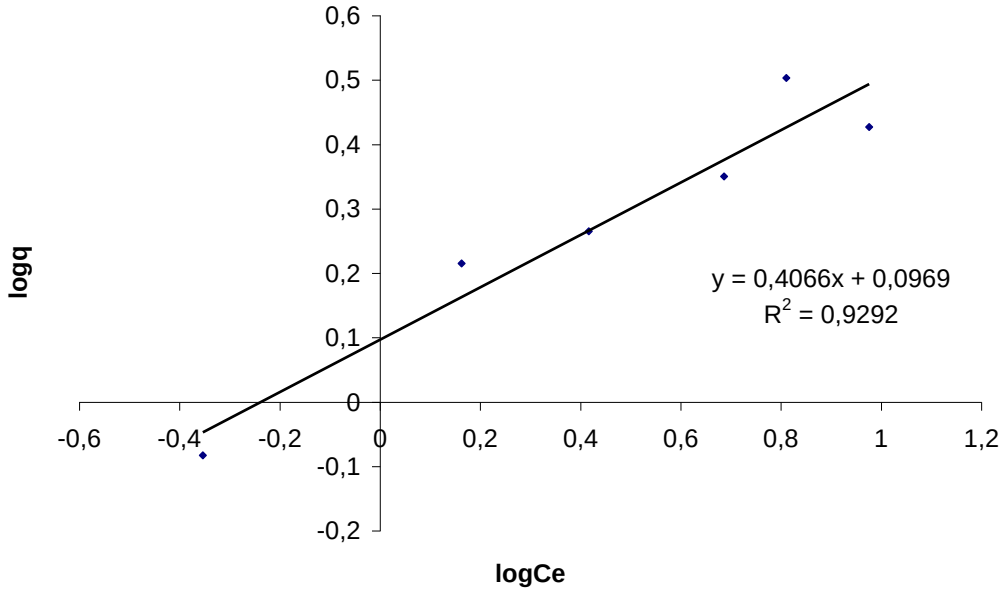
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,0969
1/n	0,4066
KF	1,2499
n	2,4592
R	0,9639
R^2	0,9292

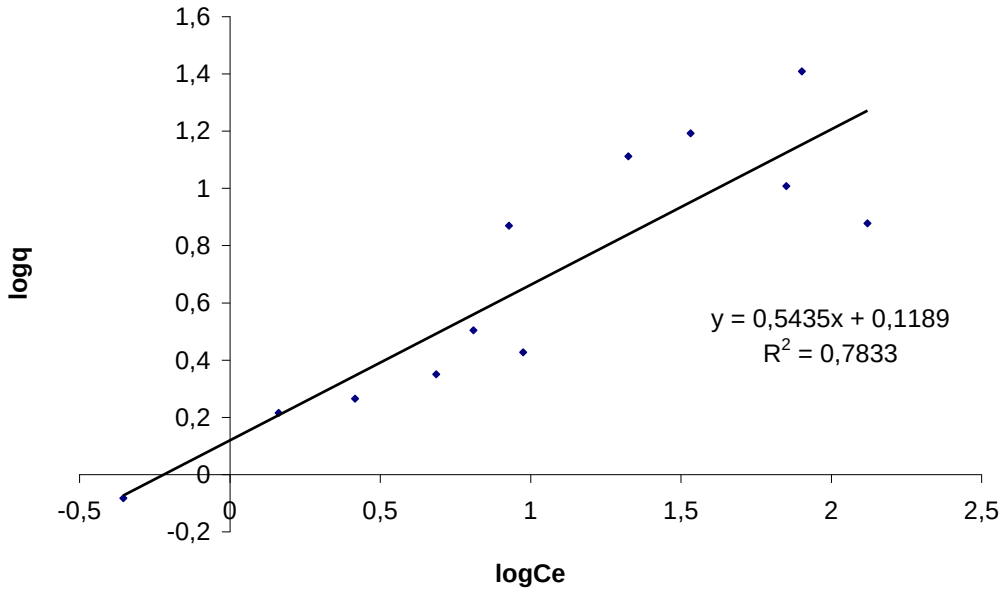
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,11889
1/n	0,543519
KF	1,314891
n	1,839862
R	0,885033
R^2	0,783283

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 4: Φύκια

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	141,30	108,78	79,73	48,05	35,46	16,00	12,03	9,42	6,79	4,45	3,04	1,60
8,00	46,50	34,15	21,09	9,31	6,77	2,79	2,11	1,49	0,89	0,59	0,41	0,39
	46,50	34,15	21,09	9,31	6,77	2,79	2,11	1,49	0,89	0,59	0,41	0,39
	94,80	74,63	58,64	38,74	28,69	13,20	9,92	7,94	5,91	3,87	2,64	1,20
Ce	1,667415	1,53335	1,32412	0,969	0,831	0,446	0,324	0,172	-0,05	-0,23	-0,39	-0,4
q	1,976814	1,87292	1,7682	1,588	1,458	1,121	0,996	0,9	0,771	0,587	0,421	0,08

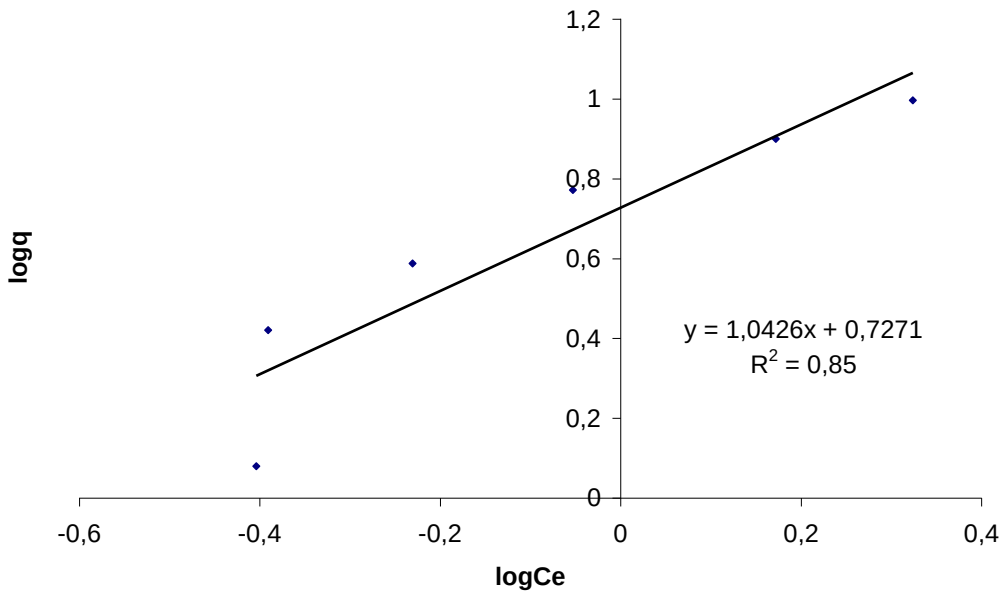
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,7271
1/n	1,0426
KF	5,3343
n	0,9592
R	0,9219
R^2	0,8500

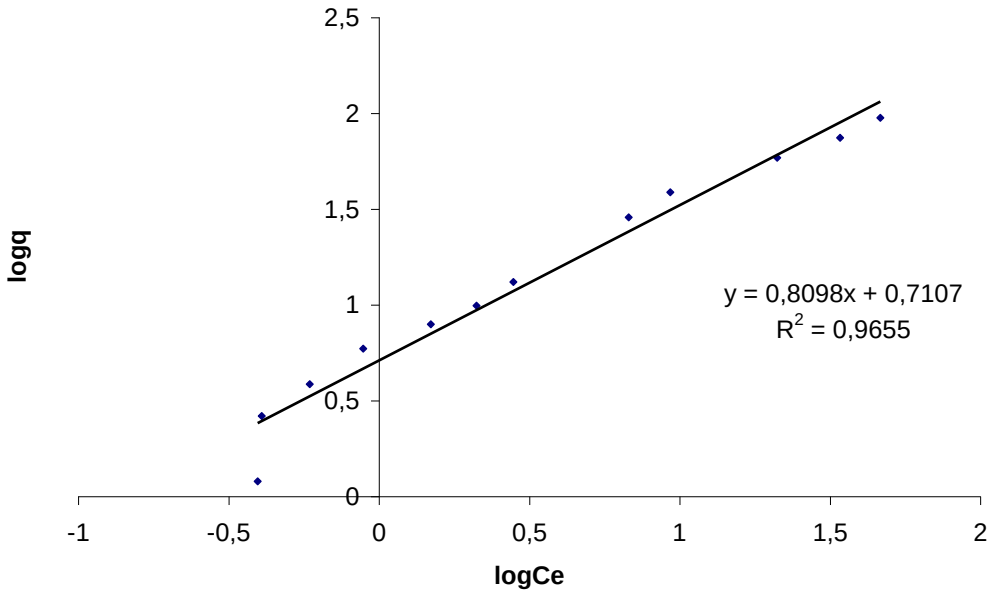
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,710719
1/n	0,809791
KF	5,137109
n	1,234886
R	0,982619
R^2	0,96554

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 5: Κουκούτσια ροδάκινο

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	139,04	108,98	82,06	52,76	37,53	31,58	12,02	9,32	6,59	4,53	2,85	1,64
8,00	123,81	102,35	69,46	38,58	11,43	10,12	9,49	5,80	5,18	3,71	1,88	1,06
	123,81	102,35	69,46	38,58	11,43	10,12	9,49	5,80	5,18	3,71	1,88	1,06
	15,23	6,62	12,60	14,18	26,09	21,46	2,53	3,52	1,41	0,81	0,97	0,58
Ce	2,092772	2,010094	1,84171	1,586	1,058	1,005	0,977	0,763	0,715	0,57	0,273	0,024
q	1,182604	0,821088	1,10038	1,152	1,417	1,332	0,402	0,546	0,15	-0,09	-0,01	-0,23

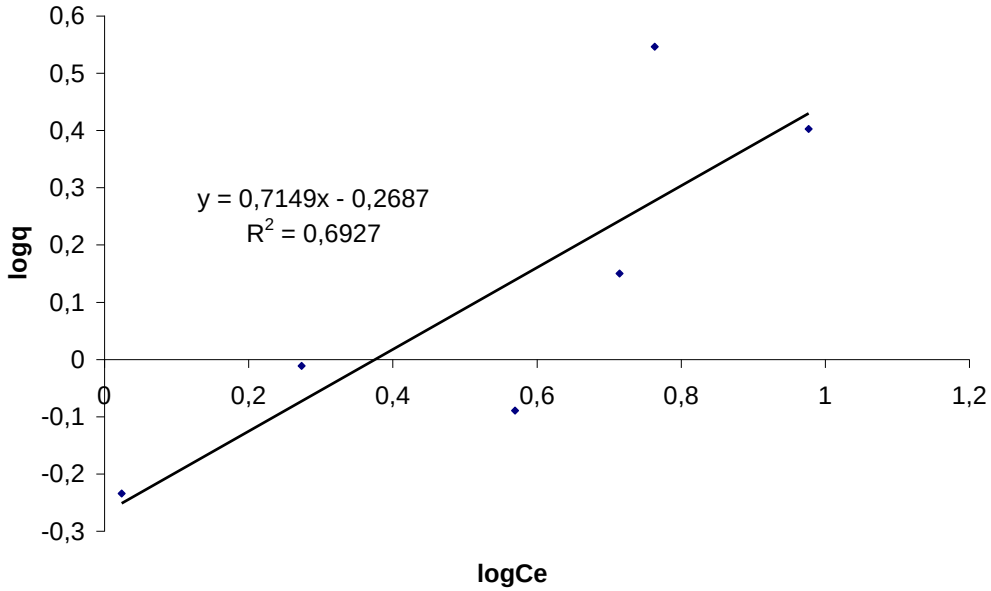
Για αραιά διαλύματα:

logKF	-0,2687
1/n	0,7149
KF	0,5387
n	1,3988
R	0,8323
R^2	0,6927

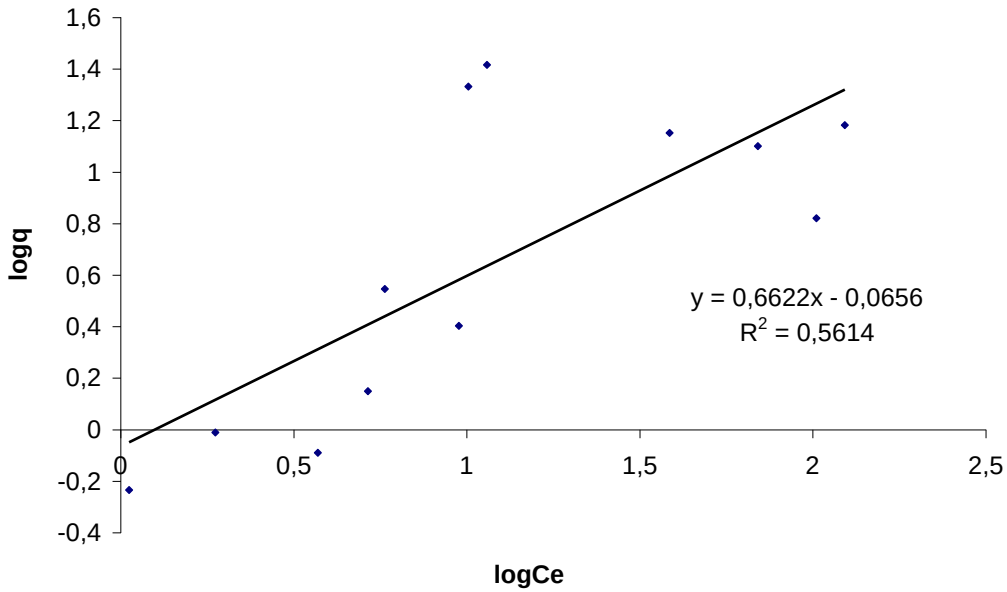
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	-0,06556
1/n	0,662242
KF	0,859879
n	1,510021
R	0,74926
R^2	0,56139

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



- **ΠΕΙΡΑΜΑ 6: Φακή απροκατέργαστη**

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	144,05	109,44	84,03	53,55	37,02	21,71	12,80	10,20	7,63	4,69	3,39	1,80
8,00	86,42	65,80	25,38	12,06	8,59	6,88	4,69	4,54	4,08	2,64	1,77	1,13
	86,42	65,80	25,38	12,06	8,59	6,88	4,69	4,54	4,08	2,64	1,77	1,13
	57,63	43,64	58,64	41,50	28,43	14,83	8,11	5,65	3,55	2,04	1,62	0,68
Ce	1,93662	1,818232	1,40453	1,081	0,934	0,838	0,671	0,657	0,61	0,422	0,248	0,052
q	1,760616	1,639915	1,76822	1,618	1,454	1,171	0,909	0,752	0,551	0,311	0,209	-0,17

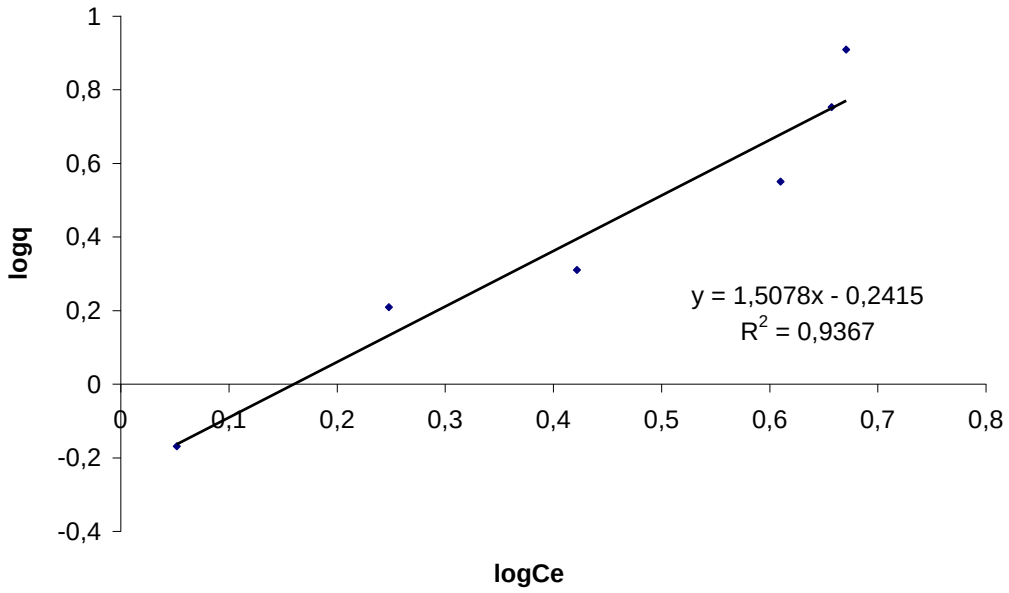
Για αραιά διαλύματα:

logKF	-0,2415
1/n	1,5078
KF	0,5734
n	0,6632
R	0,9678
R^2	0,9367

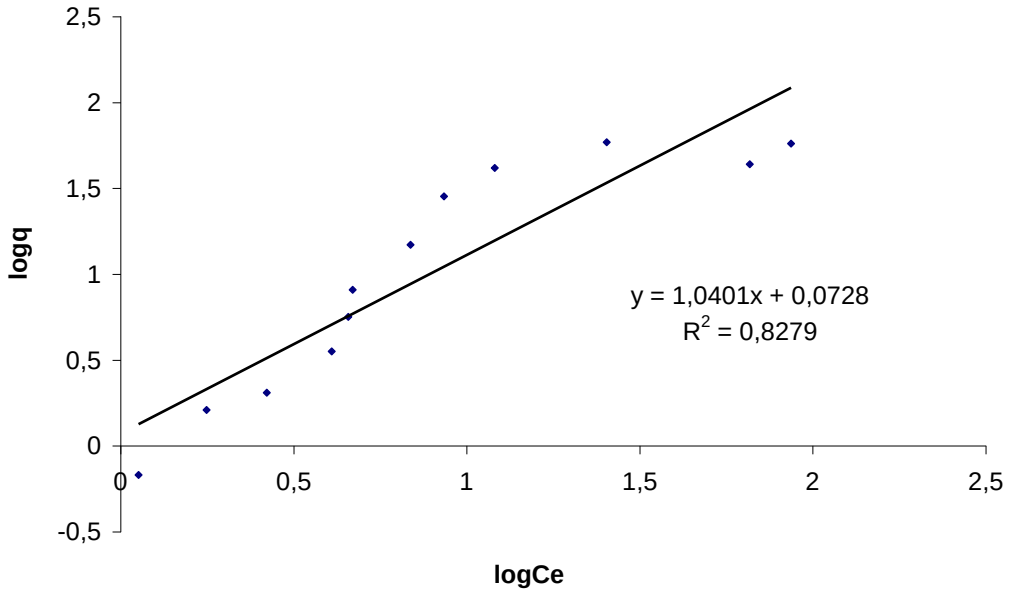
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,072773
1/n	1,040063
KF	1,182425
n	0,96148
R	0,909878
R^2	0,827878

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 7: Φακή αλεσμένη με σφαιρόμηλο για 15min

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	137,68	109,52	81,88	53,58	36,56	14,59	12,79	9,89	6,98	4,39	3,25	1,58
8,00	22,41	6,72	7,18	2,96	2,59	2,84	3,63	3,00	3,63	2,08	1,38	0,70
	22,41	6,72	7,18	2,96	2,59	2,84	3,63	3,00	3,63	2,08	1,38	0,70
	115,27	102,79	74,71	50,62	33,98	11,75	9,17	6,89	3,35	2,31	1,87	0,88
Ce	1,350426	0,827642	0,85582	0,472	0,413	0,453	0,559	0,477	0,56	0,317	0,139	-0,16

q	2,061729	2,011967	1,87338	1,704	1,531	1,07	0,962	0,838	0,525	0,364	0,272	-0,06

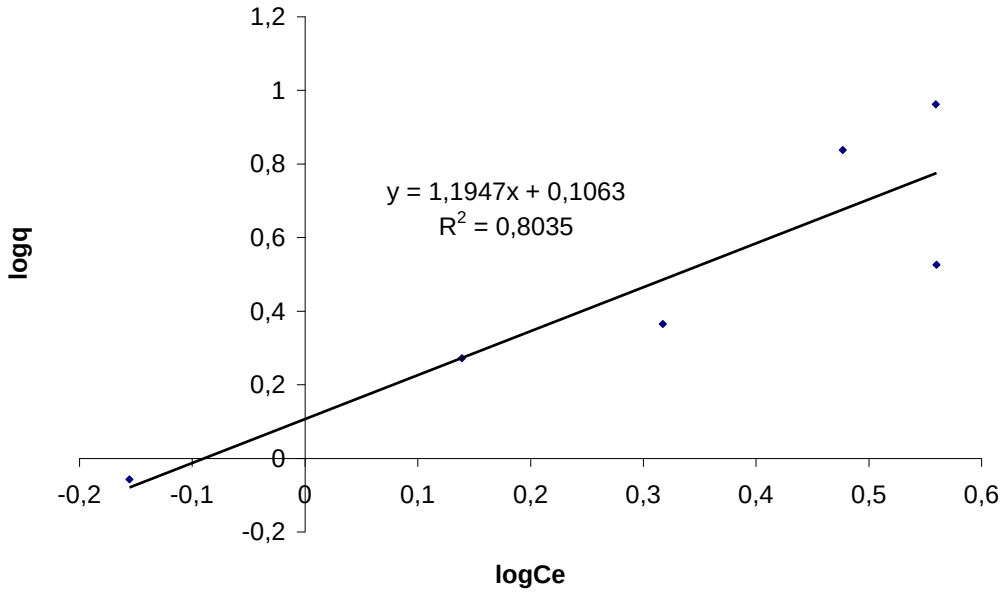
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,1063
1/n	1,1947
KF	1,2773
n	0,8370
R	0,8964
R^2	0,8035

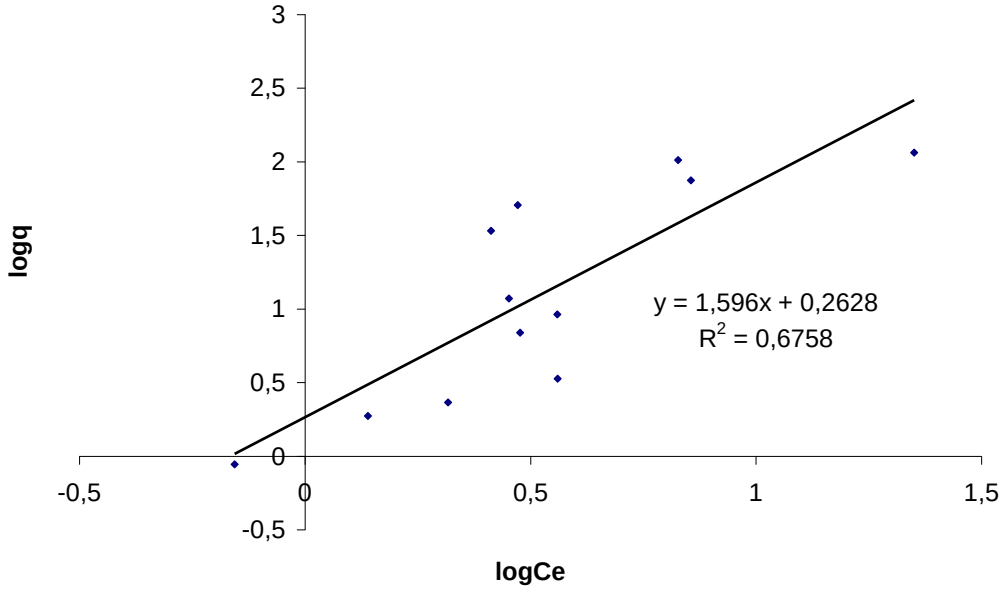
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,262804
1/n	1,595953
KF	1,831487
n	0,626585
R	0,822097
R^2	0,675844

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 8: Φελός αλεσμένος

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	137,21	109,42	86,93	53,13	36,24	18,03	12,97	10,09	7,00	4,30	3,05	1,63
8,00	121,32	81,05	48,55	30,43	18,36	5,92	1,59	1,11	1,24	0,75	0,58	0,41
	121,32	81,05	48,55	30,43	18,36	5,92	1,59	1,11	1,24	0,75	0,58	0,41
	15,90	28,36	38,37	22,70	17,88	12,11	11,38	8,98	5,76	3,54	2,47	1,22
Ce	2,083924	1,908778	1,68623	1,483	1,264	0,772	0,201	0,046	0,094	-0,12	-0,23	-0,39
q	1,201276	1,452776	1,58403	1,356	1,252	1,083	1,056	0,953	0,76	0,549	0,392	0,085

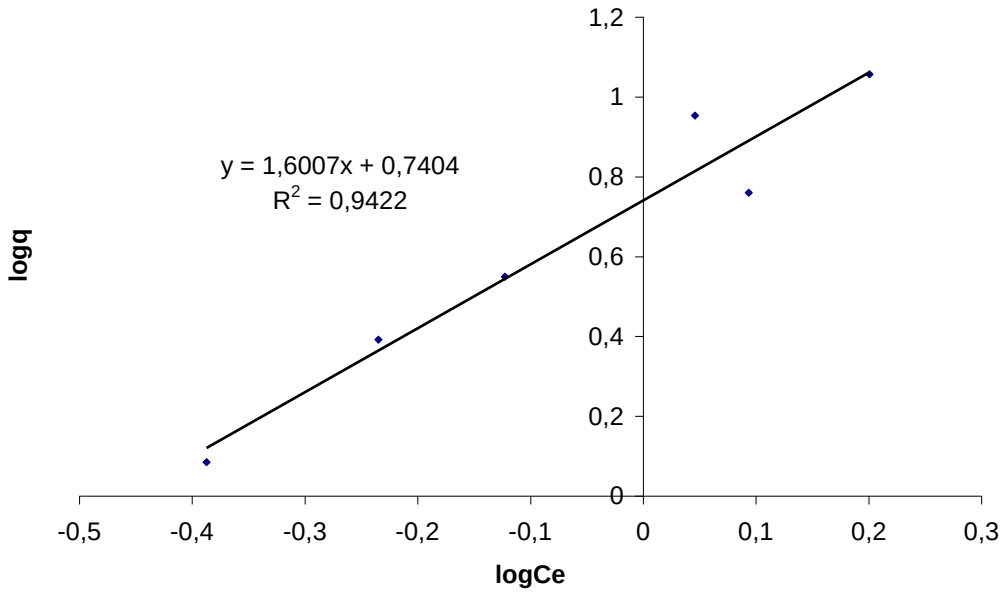
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,7404
1/n	1,6007
KF	5,5011
n	0,6247
R	0,9707
R^2	0,9422

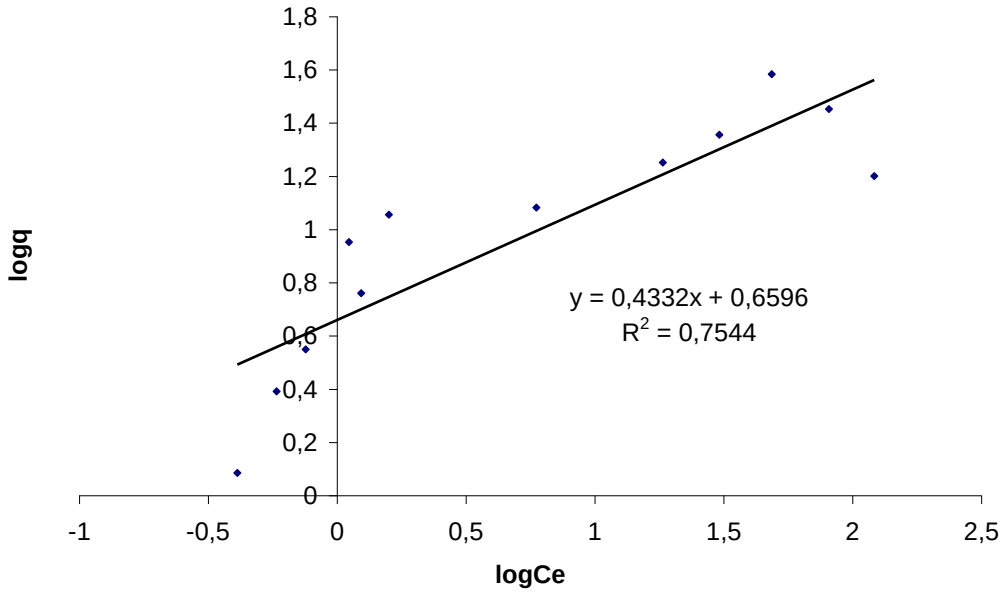
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,659616
1/n	0,433181
KF	4,566842
n	2,308503
R	0,868553
R^2	0,754384

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



ΠΕΙΡΑΜΑ 9: Άχυρο ρεβιθιού

Άχυρο	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση ˚C	100 ˚C

)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	146,92	111,48	81,25	51,22	34,60	17,30	14,05	9,77	6,90	4,60	3,03	1,86
8,00	60,69	21,94	33,34	8,43	7,56	6,93	3,69	3,95	2,70	1,92	1,16	0,69
	60,69	21,94	33,34	8,43	7,56	6,93	3,69	3,95	2,70	1,92	1,16	0,69
	86,23	89,54	47,91	42,79	27,04	10,37	10,37	5,82	4,20	2,67	1,88	1,17
Ce	1,783123	1,341303	1,52301	0,926	0,879	0,841	0,567	0,596	0,431	0,284	0,063	-0,16

q	1,935644	1,952002	1,6804	1,631	1,432	1,016	1,016	0,765	0,623	0,427	0,273	0,067

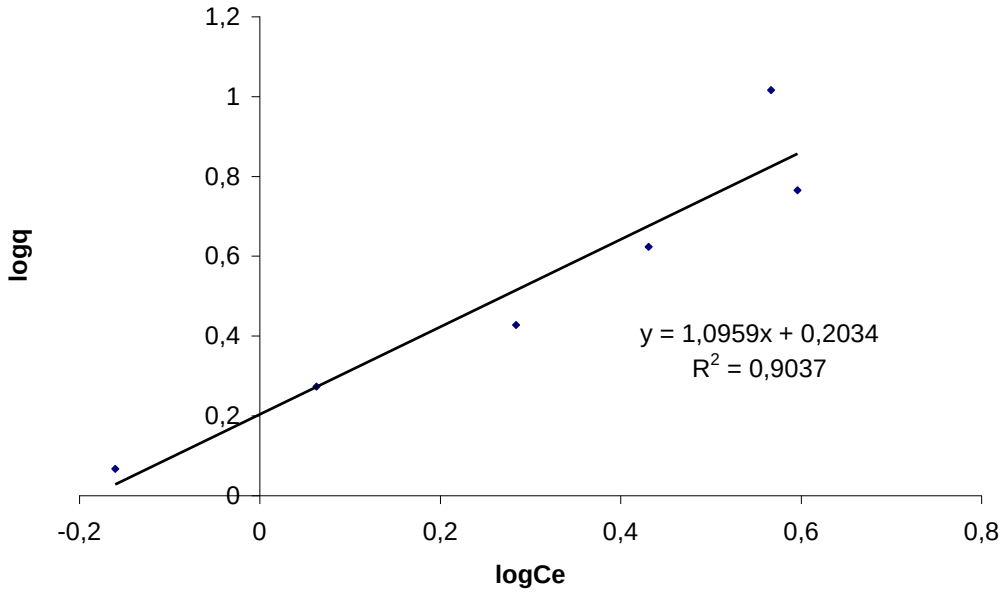
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,2034
1/n	1,0959
KF	1,5973
n	0,9125
R	0,9506
R^2	0,9037

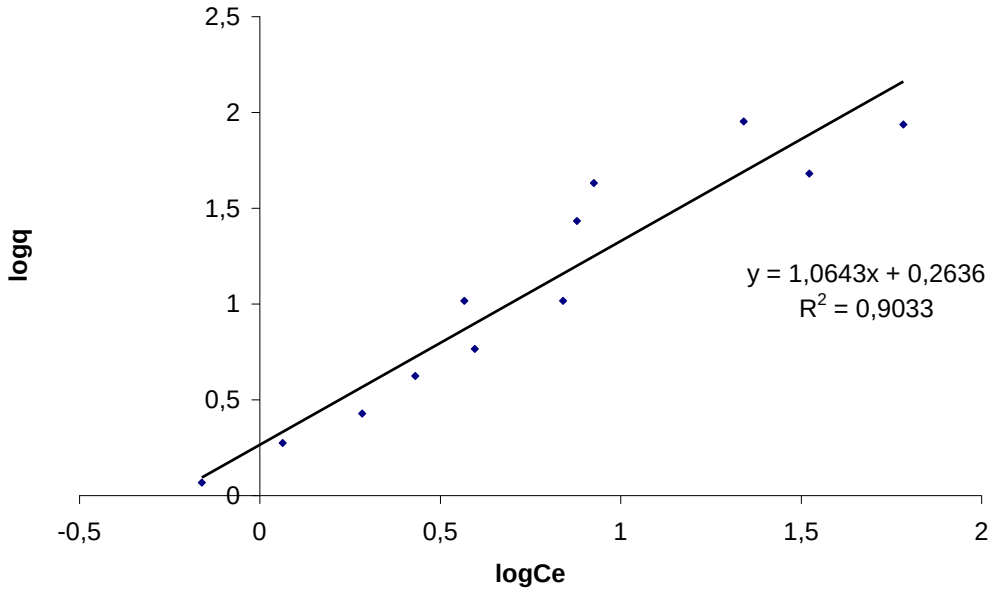
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,263581
1/n	1,064261
KF	1,834769
n	0,93962
R	0,950407
R^2	0,903273

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:

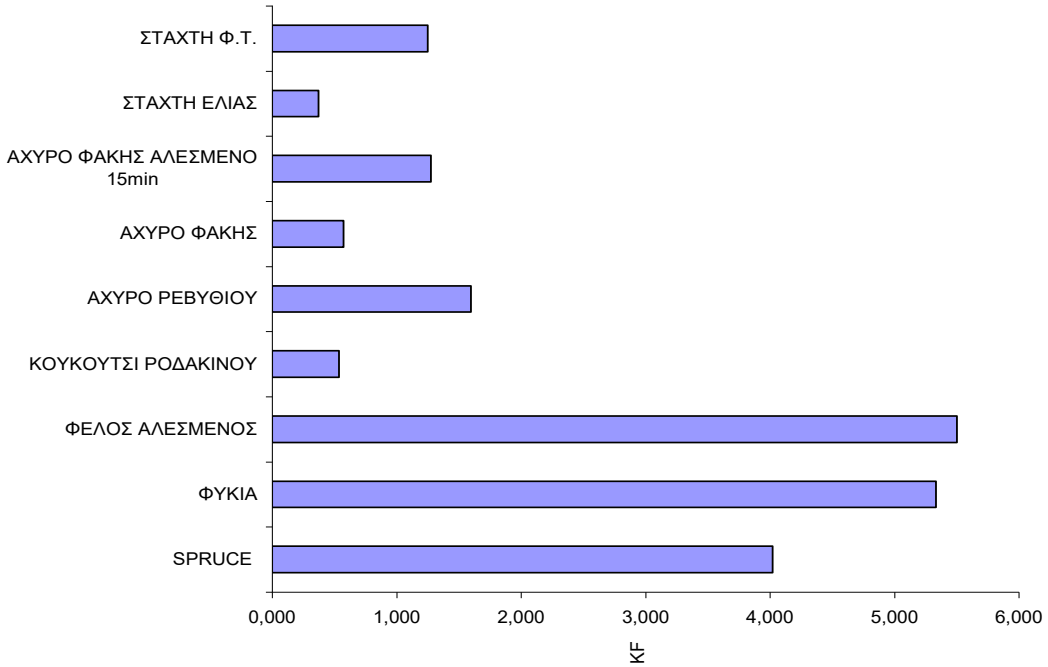


Γράφημα όλων των διαλυμάτων:

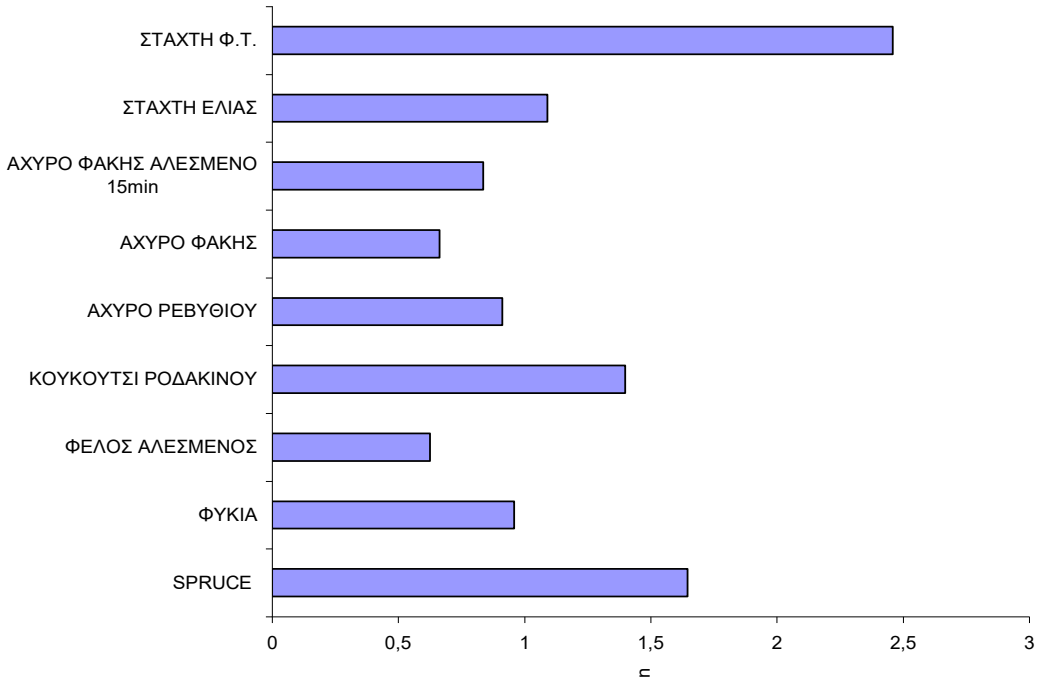


ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

ΥΛΙΚΑ	SPRUCE	ΦΥΚΙΑ	ΦΕΛΟΣ ΑΛΕΣΜΕΝΟΣ	ΚΟΥΚΟΥΤΣΙ ΡΟΔΑΚΙΝΟ	ΑΧΥΡΟ ΡΕΒΙΘΙΟΥ	ΑΧΥΡΟ ΦΑΚΗΣ	ΑΧΥΡΟ ΦΑΚΗΣ ΑΛΕΣΜΕΝΟ	ΣΤΑΧΤΗ ΕΛΙΑΣ	ΣΤΑΧΤΗ ΕΛΙΑΣ Φ.Τ
$\log K_F$	0,6043	0,7271	0,7404	-0,2687	0,2034	-0,2415	0,1063	-0,4265	0,0969
1/n	0,6074	1,0426	1,6007	0,7149	1,0959	1,5078	1,1947	0,9168	0,4066
K_F	4,0211	5,3343	5,5011	0,5387	1,5973	0,5734	1,2773	0,3746	1,2499
n	1,6463	0,9592	0,6247	1,3988	0,9125	0,6632	0,8370	1,0907	2,4592
R	0,9888	0,9219	0,9707	0,8323	0,9506	0,9678	0,8964	0,9462	0,9639
R^2	0,9776	0,8500	0,9422	0,6927	0,9037	0,9367	0,8035	0,8953	0,9292



Γράφημα 1: Γραφική απεικόνιση της παραμέτρου KF της ισόθερμης Freundlich συναρτήσει των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε.



Γράφημα 2: Γραφική απεικόνιση του n της ισόθερμης Freundlich συναρτήσει των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των πειραμάτων επιβεβαιώνεται η ισχύς της εξίσωσης του Freundlich για αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις.

Παράλληλα, από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των αραιών διαλυμάτων, που παρατίθενται παραπάνω, παρατηρούμε:

- Για το γράφημα 1που αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε ότι η capacity KF έχει μεγαλύτερη τιμή για τον αλεσμένο φελό ενώ τη μικρότερη για στάχτη ελιάς.
- Επίσης, για το γράφημα 2 που αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε το n *της ισόθερμης Freundlich* έχει μέγιστο για στάχτη ελιάς Φ.Τ ενώ ελάχιστο έχει για δυο υλικά άχυρο φακής και φελό αλεσμένο.

Βελτιστοποίηση Προσρόφησης σε Στήλη Συνεχούς Λειτουργίας

Πειραματική διαδικασία

i. Τοποθετούμε 25 L δλμ Methylene Blue στο δοχείο τροφοδοσίας

ii. Γεμίζουμε την στήλη με το προσροφητικό υλικό και την κλείνουμε στεγανά

iii. Αντλούμε με την αντλία κενού το δλμ Methylene Blue έτσι ώστε να εισρέει από τον πυθμένα της στήλης και να εκρέει από την κορυφή, με σταθερό ρυθμό

iv. Συλλέγουμε το δλμ Methylene Blue εντός της φιάλης κενού, το ογκομετρούμε τακτικά (π.χ. κάθε 250 mL), παίρνουμε δείγμα περίπου 10 ml από το δλμ με σιφόνι και το τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα

v. Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η $1^{η}$ από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)

vi. Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664\, nm$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.

vii. Την κάθε μέτρηση ακολουθεί αποθήκευση των τιμών.

Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Καταγράφουμε τις μετρήσεις (απορρόφηση ABS, συγκέντρωση C) που προέκυψαν. Θα ισχύει:

$$\left(\frac{C_i}{C}\right)^{n-1} - 1 = A \cdot e^{-r \cdot t}$$

Η παραπάνω σχέση λογαριθμιζόμενη δίνει: $\ln\left[\left(\frac{C_i}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - r \cdot t$

Η οποία με γραμμική παλινδρόμηση δίνει τις τιμές του A και του r για τη βέλτιστη προσαρμογή θεωρητικής καμπύλης και πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης η αρχική σχέση μπορεί να επιλυθεί ως προς C και να χρησιμοποιηθεί για τον

$$C_{\theta\varepsilon\omega\rho} = C_i \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1\right)^{-\frac{1}{n-1}}$$

υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης $C_{\theta\varepsilon\omega\rho}$:

Η οποία παραγωγιζόμενη δίνει:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A}{n-1} C_i \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1\right)^{-\frac{1}{n-1}-1} \cdot e^{-r \cdot t}$$

όπου C, C_i οι συγκεντρώσεις του methylene blue ή red reactif 195 (C εκροής, C_i εισροής), t ο χρόνος, n το αντίστροφο της κλίσης της ισόθερμης προσρόφησης του Freundlich, A συντελεστής και r μια σταθερά.

Στην ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich:

$$q = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

είναι:

q η ποσότητα του methylene blue ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g)

C η συγκέντρωση ισορροπίας του methylene blue στο διάλυμα (mg/L)

1/n η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich και

K ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (L $mg^{-1}min^{-1}$)

Αφού προσδιορίσουμε τις παραμέτρους A, r, n, C_i , στη συνέχεια υπολογίζουμε τη θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης $C_{\theta εωρ}$. Είναι δυνατό να τεθεί n=2,5 αντί να προσδιορισθεί η βέλτιστη τιμή του.

Τέλος μπορούμε να υπολογίσουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης $s = \sqrt{\frac{\Sigma\left(C - C_{\theta εωρ}\right)^2}{n - p}}$

όπου n οι μετρήσεις που κάναμε και p οι παράμετροι. Για τη μικρότερη τιμή του σφάλματος εκτίμησης s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και τη βέλτιστη τιμή των παραμέτρων. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το $C_{\theta εωρ}$ και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

$$\Delta t = t_i - t_{i-1}$$
$$\Delta V = V_i - V_{i-1}$$
$$t_{\mu εσο} = \frac{t_{i-1} + t_i}{2}$$
$$V_{\mu εσο} = \frac{V_{i-1} + V_i}{2}$$

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ⟹ είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate).

Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο.

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ⟹ είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου.

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ⟹ είναι η μελέτη της μεταβολής της προσροφούμενης ποσότητας συναρτήσει του χρόνου. Η κινητική προσρόφησης είναι διεργασία διαλείποντος έργου.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ⟹ δεν υπάρχει ροή από και προς τον αντιδραστήρα. Το υγρό περιεχόμενο αναμιγνύεται πλήρως.

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ⟹ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα ή ενός από τα προϊόντα στη μονάδα του χρόνου.

$dC/dt = -kC$ όπου C η συγκέντρωση της πρώτης ύλης.

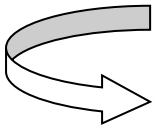
ΓΕΝΙΚΑ:

$dC/dt = -kC$ είναι κινητική $1^{ης}$ τάξης

$dC/dt = -kC^2$ είναι κινητική $2^{ης}$ τάξης

$dC/dt = -kC^{v}$ είναι κινητική $v^{ης}$ τάξης

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



$dC/dt = -k(C - C\infty)$ όπου $C\infty = Ce$

Για την κινητική της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας Methylene Blue χρησιμοποιούμε την **εξίσωση Lagegren**

Όπου:

- ✓ C_o (mg/L) : αρχική συγκέντρωση του διαλύματος
- ✓ C_e (mg/L) : είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα για χρόνο **t**→ ∞ (η συγκέντρωση του διαλύματος σε άπειρο χρόνο)
- ✓ k (min^{-1}) : σταθερά ταχύτητα προσρόφης
- ✓ t: ο χρόνος που διαρκεί το πείραμα (στην δικιά μας περίπτωση 95 min)
- ✓ m: η μάζα του προσροφητικού υλικού (στη δικία μας περίπτωση 1g)

Η εξίσωση Lagegren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

Όπου:

- ✓ q (mg/g) : τα mg του Methylene Blue που προσροφήθηκαν από 1g προσροφητικού υλικού για χρόνο ισορροπίας (t→∞)

- ✓ q_t (mg/g) : τα mg του Methylene Blue που προσροφήθηκαν από 1g προσροφητικού υλικού για χρόνο t

ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ⟹ λέγονται οι καμπύλες που προκύπτουν μετά την ισορροπία μεταξύ της υγρής φάσης (διάλυμα methylene blue) και της στερεής φάσης (πριονίδι, άχυρο) . Είναι διεργασία διαλείποντος έργου.

Γίνονται με σταθερή θερμοκρασία T=23ºC.

Για να αποκατασταθεί η ισορροπία το πείραμα κρατάει 7 μέρες. (η πραγματική ισορροπία προέρχεται μετά από άπειρο χρόνο).

Για τις ισόθερμες χρησιμοποιούμε τα εξής μαθηματικά μοντέλα :

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη αυτή αφορά προσρόφηση επιφανειών πλήρως ομογενοποιημένων με αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των σωμάτων που συμμετέχουν στη διαδικασία.

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right)$$

Όπου:

- ✓ K_L (L/mg) : είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης
- ✓ q_m (mg/g) : είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός.
- ✓ C_e (mg/L): είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα για χρόνο $\mathbf{t} \rightarrow \infty$ (η συγκέντρωση του διαλύματος σε άπειρο χρόνο)

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη αυτή αφορά τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα και σε αντίθεση με αυτή του Langmuir ισχύει για ομογενοποιημένες επιφάνειες στις οποίες υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφούνται.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας και μετασχηματίζοντας την λογαριθμικά προκύπτει η παρακάτω μορφή:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Όπου:

- ✓ q (mg/g): είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού.
- ✓ C_e (mg/L): είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα για χρόνο **t**→ ∞ (η συγκέντρωση του διαλύματος σε άπειρο χρόνο)
- ✓ 1/n : είναι η κλίση της ισόθερμης Freundlich και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης (αδιάστατη παράμετρος).
- ✓ K_F (L $mg^{-1}min^{-1}$) : είναι ο συντελεστής της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με τη χωρητικότητα (capacity) της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί.

Ένα υλικό έχει καλή προσροφητική ικανότητα όταν έχει :

- μεγάλο K_F

- μικρό n

R συντελεστής συσχέτησης

R^2 συντελεστής προσδιορισμού (ή τετράγωνο του συντελεστή συσχέτησης)

εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας της μεταβλητής Y που εξηγείται από την μεταβλητή X. Όσο πιο κοντά βρίσκεται η τιμή του R^2 στην μονάδα, τόσο πιο ισχυρή γίνεται η γραμμική σχέση εξάρτησης των μεταβλητών Y και X.

$0<R^2<0,25$ → κακή συσχέτηση

$0,25<R^2<0,5$ → μέτρια συσχέτηση

$0,5<R^2<0,75$ → καλή συσχέτηση

$0,75<R^2<1$ → πολύ καλή συσχέτηση